



## 저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

생활과학석사 학위논문

폴리프로필렌의 상분리를 이용한  
비불소계 초소수성 직물 개발

2017년 2월

서울대학교 대학원

의류학과

김 정 윤

## 국문초록

일반적으로 초소수성 소재는 마이크로/나노 수준의 표면 거칠기를 형성하고 표면에너지를 낮춤으로써 구현이 가능하다. 그런데 최근 들어 표면 에너지를 낮추기 위해 주로 사용되고 있는 불소계 화합물의 인체 및 환경 유해성에 대한 논란이 계속되고 있어, “fluorine-free”한 초소수성 의류소재의 개발이 요구되는 바이다.

이에 본 연구에서는 본질적으로 낮은 표면에너지를 가지는 폴리프로필렌 수지를 이용하여 별도의 불소계 화합물 처리과정 없이 인체친화성이 향상된 초소수성 직물을 개발하고자 하였다. 이 때 최적의 용매/비용매 혼합비율과 처리조건을 찾는 데 목표를 두었다.

초소수성 가공은 총 2단계로, 1단계에서는 용매 단독 처리시 농도와 건조온도를 달리하여 최적 조건을 선정하였고, 2단계에서는 용매와 비용매의 혼합비율을 9:1, 8:2, 7:3, 6:4로 달리해 보았다.

결론적으로 isotactic 폴리프로필렌은 건조온도 70℃, 농도 30mg/ml, 용매/비용매 혼합비율 6:4일 때 173°의 접촉각과 4°의 기울기각을, amorphous 폴리프로필렌은 건조온도 30℃, 농도 40mg/ml, 용매/비용매 혼합비율 8:2일 때 163°의 접촉각과 9°의 기울기각을 가지는 최적조건을 형성하여 두 종류의 폴리프로필렌 수지 모두에서 초소수성 직물이 구현됨을 확인할 수 있었다.

본 연구에서는 불소계 화합물을 사용하지 않고 초소수성 직물을 구현했으며, 동시에 낮은 독성을 띠는 용매와 비용매 조합을 찾았다는 점에서 기존방법 대비 인체친화성이 향상되었다고 사료된다.

주요어 : 초소수성, 폴리프로필렌, 비용매 유도 상분리법, 입체규칙성  
학 번 : 2015-21716

# 목 차

I. 서 론 .....	1
1. 연구의 필요성 및 목적 .....	1
2. 이론적 배경 .....	3
2.1. 초소수성 표면 .....	3
2.1.1. 고체의 젖음성 .....	3
2.1.2. 상분리를 이용한 표면거칠기 구현 .....	7
2.2. 폴리프로필렌 .....	14
2.2.1. 입체규칙성 .....	14
2.2.2. 용해도 파라미터 .....	17
2.2.3. 비용매 유도 상분리법 .....	20
II. 실험 .....	23
1. 시료 및 시약 .....	23
2. 실험 방법 .....	25
2.1. 실험 장치 .....	25
2.2. 초소수성 가공 .....	26
2.2.1. 용매 단독 처리 .....	26
2.2.2. 용매/비용매 혼합 처리 .....	27
3. 시료 특성 분석 및 평가 .....	29
3.1. 표면형태 .....	29
3.2. 표면 젖음성 .....	29
3.3. 투과성능 .....	31

III. 결과 및 고찰 .....	33
1. 단독 용매의 농도와 건조온도에 따른 특성 변화 ...	33
1.1. 표면형태 .....	33
1.2. 표면 젖음성 .....	42
2. 용매/비용매 혼합비율에 따른 특성 변화 .....	47
2.1. 표면형태 .....	47
2.2. 표면 젖음성 .....	58
3. 투과성능 .....	63
IV. 결론 .....	66
참고문헌 .....	68
Abstract .....	76

## List of Tables

Table 1. Experimental variables of previous researches I .....	10
Table 2. Experimental variables of previous researches II .....	12
Table 3. Measurement of gelation time and temperature of 20mg/ml isotactic polypropylene solutions (solvent: p-xylene) .....	16
Table 4. Characteristics of the solvents .....	18
Table 5. Characteristics of polyester fabric .....	23
Table 6. Experimental condition .....	26
Table 7. General information of selected solvents .....	28
Table 8. Size of polypropylene crystallines on isotactic polypropylene treated fabrics .....	35
Table 9. Size of polypropylene lumps on amorphous polypropylene treated fabrics .....	39
Table 10. Shedding angle of polypropylene treated fabrics under different tacticity, concentration, and drying temperature	46
Table 11. Size of polypropylene crystallines on isotactic polypropylene/solvent/nonsolvent treated fabrics .....	50
Table 12. Size of polypropylene lumps on amorphous polypropylene/solvent/nonsolvent treated fabrics .....	56
Table 13. Shedding angle of polypropylene treated fabrics under different volume ratio of solvent and nonsolvent .....	62
Table 14. Specimen code and description of the coating solution .....	63

## List of Figures

Figure 1. Scheme of the study. ....	2
Figure 2. Schematic illustration of wetting states of surfaces with different contact angles. ....	3
Figure 3. Schematic illustration of a static contact angle of liquid droplet on a perfect smooth surface [17]. ....	4
Figure 4. Different wetting states of a liquid droplet on a rough solid surface: (a) Wenzel state; (b) Cassie-Baxter state. ....	5
Figure 5. Crystallinity and nucleation rate of polymer solution according to cooling rate. ....	8
Figure 6. Polymerization of propylene. ....	14
Figure 7. Molecular structure of isotactic polypropylene. ....	14
Figure 8. Molecular structure of atactic polypropylene. ....	14
Figure 9. Schematic illustration of nonsolvent induced phase separation(NIPS). ....	20
Figure 10. Different membrane morphologies caused of different type of demixing (retrieved from Guillen et al. [47]). ....	21
Figure 11. Schematic phase diagram of the system polymer-solvent-precipitation showing the precipitation pathway of the casting solution during membrane formation (retrieved from Strathmann & Kock [49]). ....	22
Figure 12. Image of silicon oil bath. ....	25
Figure 13. Image of Optical Tensiometer for measuring water contact angle and water shedding angle. ....	30
Figure 14. Experimental setting for measuring water shedding angle (retrieved from Zimmermann et al.[51]). ....	30

Figure 15. Experimental setting for measuring water vapor transmission rate (retrieved from KS K 0594:2015 [52]).	32
Figure 16. SEM images depicting the change in surface morphology with isotactic polypropylene treated fabrics under different concentrations (drying temperature 30°C). .....	36
Figure 17. SEM images depicting the change in surface morphology with isotactic polypropylene treated fabrics under different concentrations (drying temperature 70°C). .....	37
Figure 18. SEM images depicting the change in surface morphology with amorphous polypropylene treated fabrics under different concentrations (drying temperature 30°C). .....	40
Figure 19. SEM images depicting the change in surface morphology with amorphous polypropylene treated fabrics under different concentrations (drying temperature 70°C). .....	41
Figure 20. Static contact angle of isotactic polypropylene treated fabrics under different concentration and drying temperature. ....	44
Figure 21. Static contact angle of amorphous polypropylene treated fabrics under different concentration and drying temperature. ....	45
Figure 22. SEM images depicting the change in surface morphology with isotactic polypropylene/solvent/nonsolvent treated fabrics under different volume ratio (concentration of 20mg/ml). ....	48
Figure 23. SEM images depicting the change in surface morphology with isotactic polypropylene/solvent/nonsolvent treated fabrics under different volume ratio (concentration of	



30mg/ml). .....	49
Figure 24. Measurement of the nano-sized isotactic polypropylene crystallines at solvent/nonsolvent volume ratio of 6:4 (a) 20mg/ml (b) 30mg/ml. ....	51
Figure 25. SEM images depicting the change in surface morphology with amorphous polypropylene/solvent/nonsolvent treated fabrics under different volume ratio (concentration of 30mg/ml). ....	54
Figure 26. SEM images depicting the change in surface morphology with amorphous polypropylene/solvent/nonsolvent treated fabrics under different volume ratio (concentration of 40mg/ml). ....	55
Figure 27. Measurement of the nano-sized amorphous polypropylene lumps at solvent/nonsolvent volume ratio of 8:2 (a) 30mg/ml (b) 40mg/ml. ....	57
Figure 28. Static contact angle of isotactic polypropylene treated fabrics under different volume ratio of solvent and nonsolvent. ....	60
Figure 29. Static contact angle of amorphous polypropylene treated fabrics under different volume ratio of solvent and nonsolvent. ....	61
Figure 30. Water vapor transmission rate of different specimens. ....	65

# I. 서 론

## 1. 연구의 필요성 및 목적

초소수성(Superhydrophobicity) 표면이란 일반적으로 물방울에 대해  $150^\circ$  이상의 접촉각과  $10^\circ$  미만의 기울기각을 보이는 표면으로, 오구가 쉽게 부착되지 않고 동시에 물방울이 roll-off 되면서 오구를 제거하는 자가세정(self-cleaning) 효과를 가진다[1]. 이는 일반적으로 마이크로/나노 수준의 표면 거칠기를 형성하고 표면 에너지를 낮춤으로써 구현이 가능하다[1-15]. 표면 거칠기를 가지지 않는 매끈한 표면에서 얻을 수 있는 최대 접촉각은 탄소 사슬이 불소 원자들로 둘러싸여 있는 폴리테트라플루오르에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE)에서  $120^\circ$  정도로[16], 표면에너지를 낮추기 위해서는 불소계 화합물이 효과적이다.

초소수성 관련 선행연구에서는 표면 거칠기를 부여하기 위해 플라즈마 에칭[4,12,13,15], 나노 입자 부착[2,9], 화학증기증착[14] 등의 표면처리를 하였고, 표면 에너지를 낮추기 위해서는 딥코팅, 플라즈마 등의 방법으로 표면에 불소계 화합물을 부여하는 공정[3,7,11]을 가장 많이 사용하였다. 그러나 불소계 화합물의 인체 및 환경 유해성에 대한 논란이 계속되고 있으며, 의류는 인체와 직접 접촉되기 때문에 더욱이 불소계 화합물을 포함하지 않은 초소수성 의류소재의 개발이 요구되고 있다.

본 연구의 목적은 본질적으로 낮은 표면에너지( $29.4\text{dyne/cm}$ )를 가지는 폴리프로필렌 수지를 이용하여 별도의 불소계 화합물 처리과정 없이 인체친화성이 향상된 초소수성 직물을 개발하는 것이다. 구체적으로 직물 고유의 마이크로 수준 거칠기 위에 폴리프로필렌의 비용매 유도 상분리(Nonsolvent Induced Phase Separation, NIPS)를 이용한 나노 사이즈

의 코팅액을 도포하여 이중 거칠기를 형성하였다. 이 때 입체규칙성이 다른 두 종류의 폴리프로필렌이 가장 우수한 초소수성을 보이는 최적의 용매, 비용매 혼합비율과 처리조건을 찾고자 하였다.

초소수성 가공은 총 2단계로 구성된다. 먼저, 1단계에서는 용매 단독 처리시 폴리프로필렌의 종류, 용액의 농도, 건조온도를 조절하여 용매의 휘발로 인한 거칠기를 형성하였다. 이 때, 섬유의 표면 거칠기와 젖음성을 고려하여 폴리프로필렌 별로 2개씩 최적조건을 선정하였다.

2단계에서는 1단계에서 도출한 최적조건 하에 용매와 비용매의 혼합비율을 9:1, 8:2, 7:3, 6:4로 달리해 보았다. 이 때, 표면 거칠기와 젖음성에 있어 최적조건을 선정하였고, 투과성능을 비교해 보았다. 연구의 순서는 Figure 1에 도식화하여 표현하였다.

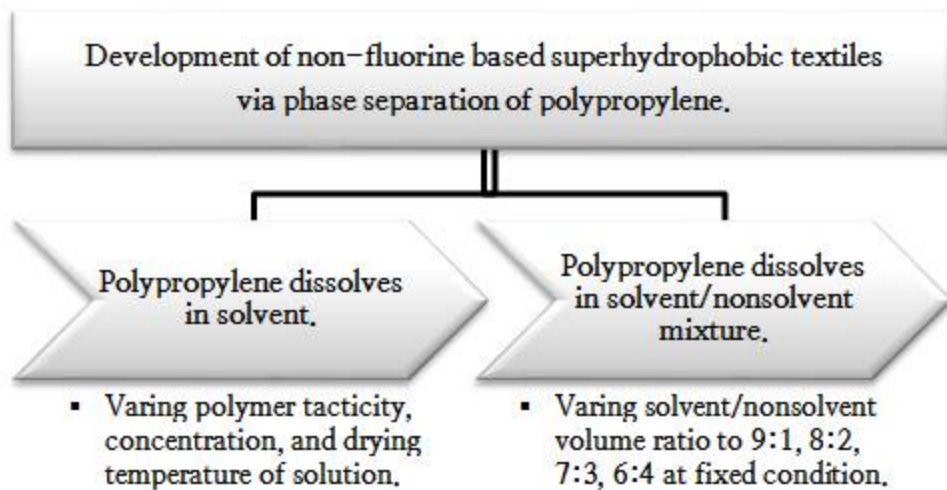


Figure 1. Scheme of the study.

## 2. 이론적 배경

### 2.1. 초소수성 표면

#### 2.1.1. 고체의 젖음성

일반적으로 고체 표면의 젖음성(wetting)은 접촉각으로 평가한다[1]. 접촉각(contact angle)이란 고체 표면에 액체를 떨어뜨렸을 때 고체와 액체가 접촉된 경계부의 각도로, 접촉각이  $90^\circ$  미만인 친수성(hydrophilic) 표면, 접촉각  $90^\circ$  이상인 소수성(hydrophobic) 표면, 그리고 접촉각이  $150^\circ$  이상인 초소수성(superhydrophobic) 표면으로 나눌 수 있다[1,17].

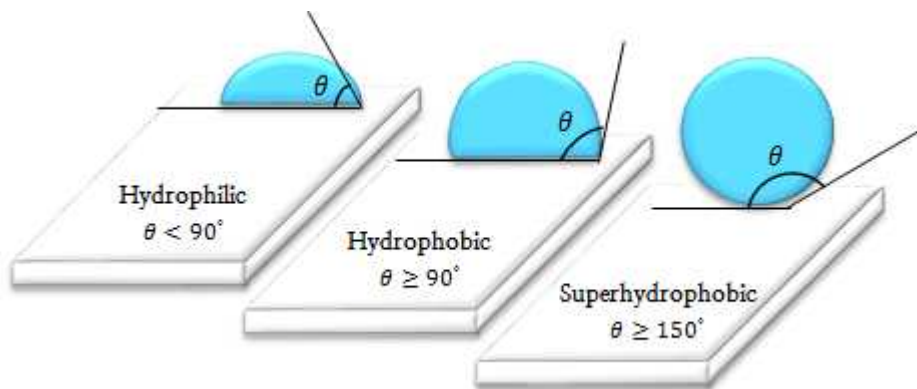


Figure 2. Schematic illustration of wetting states of surfaces with different contact angles.

고체 표면의 젖음성을 설명하는 이론은 크게 거칠기가 없는 매끈한 표면에서의 젖음성을 설명한 Young[17]의 이론과 거칠기가 있는 표면에서의 젖음성을 설명한 Wenzel[18] 및 Cassie-Baxter[19]의 이론이 있다.

Young[17]의 이론은 고체 표면이 거칠기 없이 편평하다는 가정 하에, 고체-액체-기체 계면의 표면에너지가 열역학적인 평형상태에 도달할 때 형성되는 정적접촉각( $\theta$ )을 설명한다. 이를 Figure 3에 나타내었고, 이 때 접촉각과 고체-액체-기체 간 계면에너지에 대한 관계식은 (1)과 같다.

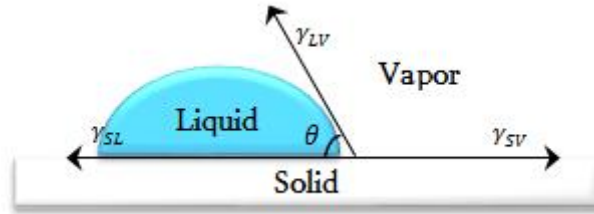


Figure 3. Schematic illustration of a static contact angle of liquid droplet on a perfectly smooth surface [17].

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos\theta \quad (1)$$

$$\therefore \cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (2)$$

$\theta$  : 정적접촉각

$\gamma_{SV}$  : 고체와 기체 간 계면에너지 (고체의 표면에너지)

$\gamma_{LV}$  : 액체와 기체 간 계면에너지 (액체의 표면장력)

$\gamma_{SL}$  : 고체와 액체 간 계면에너지

이에 식(2)를 통해 고체의 표면에너지( $\gamma_{SV}$ )가 클수록, 고체와 액체 간 계면에너지( $\gamma_{SL}$ )가 작을수록, 액체의 표면장력( $\gamma_{LV}$ )이 작을수록,  $\cos\theta$  값이 커지고 접촉각( $\theta$ )이 작아져 고체 표면이 잘 침윤됨을 알 수 있다. 그러나 Young의 이론은 직물과 같이 거칠기를 가지는 표면의 젖음성을 설명하기에는 부족하다.

이후에 Wenzel[18]과 Cassie-Baxter[19]는 거칠기가 존재하는 표면에 서의 젖음성을 이론적으로 설명하였다. 구체적으로 Wenzel[18]은 물방울이 고체표면에 완전히 접촉한 상태를 가정하였고, Cassie-Baxter[19]는 물방울이 고체표면과 미세 돌기 사이의 공기층(air gap)과도 접촉하고 있는 상태를 가정하였는데, 이를 Figure 4에 보기 쉽게 나타내었다.

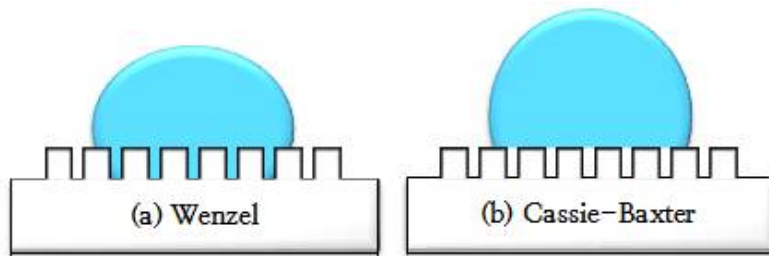


Figure 4. Different wetting states of a liquid droplet on a rough solid surface: (a) Wenzel state; (b) Cassie-Baxter state.

Wenzel[18]은 거칠기가 존재하는 표면의 접촉각은 그 물질이 매끈한 면일 때의 접촉각과 표면 거칠기에 비례한다고 했으며, 이 때 표면 거칠기( $r$ )는 액체의 투영면적과 액체와 고체의 실 접촉면적의 비로 나타낸다.

$$\cos\theta_r = r \cdot \cos\theta \quad (3)$$

$\theta_r$  : 거친 표면에서의 정적접촉각

$\theta$  : 편평한 표면에서의 정적접촉각

$r$  : 액체와 고체의 실 접촉면적/액체 투영면적

Wenzel[18] 모델은 물방울이 고체 표면에 완전히 접촉한 상태이므로  $r > 1$ 이 된다. 이 때 표면이 소수성이면  $\cos\theta < 0$  ( $\because \theta > 90^\circ$ )이므로 표면의 거칠기가 증가할수록 접촉각이 증가하고, 표면이 친수성이면  $\cos\theta > 0$  ( $\because \theta < 90^\circ$ )이므로 거칠기가 증가할수록 접촉각이 감소함을 유추할 수 있다.

반면, Cassie-Baxter[19] 모델은 고체 표면의 접촉각을 액체-고체, 액체-기체 계면의 기여의 합으로 정의하였고, 이 때 액체가 표면 돌기 사이의 공기층(air gap)과 접촉 면적이 넓을수록 접촉각이 커진다고 했다.

$$\cos\theta_r = f_1 \cdot \cos\theta_1 + f_2 \cdot \cos\theta_2 \quad (4)$$

$\theta_r$  : 거친 표면에서의 정적접촉각

$\theta_1$  : 액체-고체 계면에서의 정적접촉각

$\theta_2$  : 액체-기체 계면에서의 정적접촉각

$f_1$  : 액체와 고체의 실 접촉면적/액체 투영면적

$f_2$  : 액체와 기체의 실 접촉면적/액체 투영면적

요약하자면, 편평한 표면과 거칠기를 가지는 표면은 이론적으로 젖음성에 있어 차이를 보인다. 이에 Kim 등[12]은 표면에너지가 다른 두 종류의 필름을 이용하여 표면 에너지와 표면 거칠기가 젖음성에 어떠한 영향을 주는지 밝히고자 했다. 이 때 소수성 표면은 표면 거칠기가 증가할수록 접촉각이 증가하고, 친수성 표면은 표면 거칠기가 증가할수록 접촉각이 감소하여, Wenzel[18]의 이론과 일치하는 결과를 얻을 수 있었다.

더 나아가 Park 등[13]은 폴리에스터 필름과 직물의 표면 거칠기에 따른 젖음성을 살펴보았다. 이 때 필름과 직물에 공통적으로 소수성 물질인 HMDSO를 증착하였는데, 접촉각에 있어 필름은 98.7°, 직물은 필라멘트 가닥 수에 따라 139.6°, 140.5°, 144°로 약 41°의 차이를 보였다. 이는 직물 고유의 마이크로 수준 거칠기가 소수성에 있어 중요한 인자임을 설명하였고, 직물 표면에 나노 구조를 부여하면 마이크로/나노 수준의 이중거칠기로 자가세정(self-cleaning)이 보다 효과적임을 시사하였다.

### 2.1.2. 상분리를 이용한 표면거칠기 구현

최근 고분자의 상분리 현상을 이용하여 표면의 미세 거칠기를 조절하고, 이를 통해 초소수성 표면을 구현하는 연구가 진행되고 있다[20-35].

먼저 Erbil 등[20]은 폴리프로필렌 고분자를 가지고 초소수성 코팅을 만드는 간단하고 저렴한 방법을 제시하였다. 이 때 isotactic 폴리프로필렌을 p-xylene 용액에 용해시켜 코팅한 것과 p-xylene/MEK 혼합액에 용해시켜 코팅한 것의 표면구조와 접촉각을 비교하였다. 표면구조는 비용매인 MEK가 첨가됨으로써 불균일한 상태에서 균일한 상태로 변화하였고, 접촉각은 138°에서 160°로 증가하여 초소수성임을 확인하였다.

Lu 등[21]은 Erbil 등[20]의 연구와 유사한 방법으로, 저밀도 폴리에틸렌(low-density polyethylene, LDPE) 고분자를 용매 p-xylene, 비용매 cyclohexanone의 혼합액에 용해하여 173°의 접촉각을 가지는 초소수성 표면을 구현한 바 있다. 이 때 용매 단독 처리시 용액의 건조온도를 30℃, 50℃, 70℃, 90℃로 달리하여 고분자의 결정화 시간과 핵생성 속도를 조절하였는데, 이는 용액의 냉각 속도(cooling rate)와 관련이 있다.

선행연구에서 González 등[36]은 용액의 냉각 속도가 폴리프로필렌 필름의 표면 구조에 있어 상당한 영향을 줌을 밝힌 바 있다. 먼저 빠른 냉각(rapid cooling)에서는 용매의 증발이 천천히 일어나 다수의 작은 구결정(spherulites)을 형성하여 전반적인 결정화도는 높지만, 핵생성 속도가 빨라 코팅이 전반적으로 느슨해진다(loose network of coating). 반면, 느린 냉각(slow cooling)에서는 용매의 빠른 증발로 소수의 큰 구결정(spherulites)이 형성되어 결정화도는 낮지만, 핵생성 속도가 느려 표면 코팅의 균질성(homogeneity)이 향상된다. 이해를 돕기 위해 용액의 냉각 속도에 따른 고분자 결정화도와 핵생성 속도를 Figure 5에 도식으로 나타내 보았다.



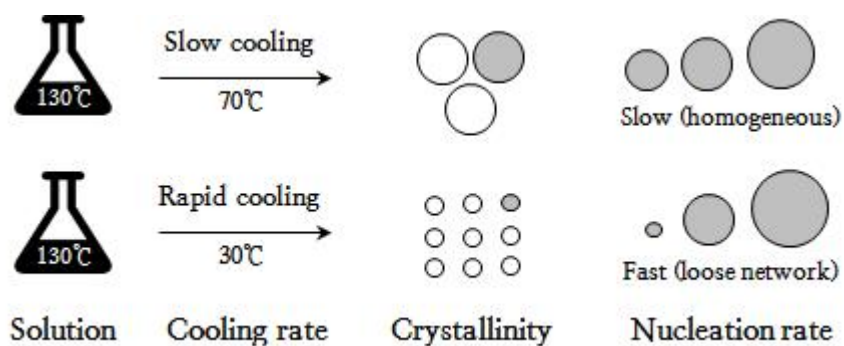


Figure 5. Crystallinity and nucleation rate of polymer solution according to cooling rate.

Erbil 등[20]과 Lu 등[21]은 용액의 건조온도를 조절하여 표면의 기공 형성 매커니즘(pore formation mechanism)을 밝혔다. 즉, 용액의 건조온도가 낮을수록 빠르게 냉각(rapid cooling)되어 결정화도는 높지만 불균일한 크기의 기공이 형성되고, 건조온도가 높을수록 느리게 냉각(slow cooling)되어 결정화도는 낮지만 균일한 기공이 형성되었다. 동시에 낮은 건조온도에서는 다수의 구결정(spherulites)으로 인해 거칠기가 증가했다.

만일 높은 건조온도에서 비용매를 첨가하면 고분자의 침전작용이 촉진되어 보다 작은 다수의 구결정(spherulites)을 형성할 것이고, 이를 통해 표면 거칠기와 코팅의 균일성을 동시에 얻을 수 있을 것이다. 구체적으로 Erbil 등[20]은 농도 20mg/ml, 건조온도 70℃에서 처리하여 138°의 접촉각을 보인 isotactic 폴리프로필렌 용액에 6:4 비율로 비용매를 첨가함으로써 접촉각이 160°로 향상되고 표면이 균일해짐을 확인한 바 있다.

Erbil 등[20]의 연구 이후에 폴리프로필렌 용액에 비용매를 첨가하는 방법으로 초소수성 표면을 구현한 연구가 다수 발표되었다. 각 연구의 조절 변수로는 기판, 코팅방법, 용액의 농도, 용매/비용매 종류, 건조온도, 건조시간 등이 있었고, 이를 Table 1과 Table 2에 연도순으로 정리해 보았다. 최적 조건은 회색으로, 명시되지 않은 값은 빈칸으로 두었다.

Table 1. Experimental variables of previous researches I

Published on	Substrate	Coating method	Coating solution				Drying temp. (°C)	Drying time (h)	Contact angle (°)
			i-pp (g)	Solvent (ml)	Nonsolvent (ml)	Concentration (mg/ml)			
2003 [20]	glass slide	drop casting				10		~Evaporation	123
						20			
						30			
						40			149
						20	30	~Evaporation	155
							50		
							70		138
							90		
2004 [21]	silicon wafer	drop casting	LDPE			10	30		151.0
							50		140.5
							70		128.5
							90		117.7
			"	3x	2x		25		173.0
2008 [22]	pp sheet	dip	even a-pp			1.66~166	Room temp.	24	
		drop							
2008 [23]	pp filter discs	spin coating	0.2	20	8	7.1	70	3	138
			0.3	"	"	10.7			155
			0.4	"	"	14.3			161
			0.5	"	"	17.9			169
			0.6	"	"	21.4			153
2010 [24]	glass slide			6x	4x	20	25		158
2012 [25]	pp hollow fibers	spin coating	0.7	30	20	14.0	70	3	162
									149
									158

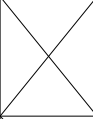
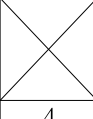
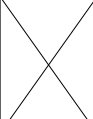
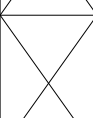
Rioboo 등[22]은 선행연구의 한계로 접촉각 히스테리시스에 대한 정보가 없으며 코팅 용액의 농도와 두께가 초소수성에 어떠한 영향을 주는 지 설명된 바가 없음을 지적하였다. 이에 따라 분자량이 다른 6종류의 폴리프로필렌을 이용하여 어느 농도에서 어느 두께를 가지면 초소수성 표면이 되는지 general sketch를 나타냈고, 낮은 결정성을 가지는 atactic 폴리프로필렌으로도 초소수성 표면을 구현할 수 있음을 시사하였다.

Franco 등[23]은 지금까지 다양한 기판 위에 코팅이 이루어졌지만 porous한 구조에 코팅한 연구는 보고된 바 없다고 하며, 폴리프로필렌 멤브레인 위에 폴리프로필렌의 상분리를 이용한 코팅액을 도포하여 169°의 접촉각을 띠는 초소수성 멤브레인을 개발하였다. 이 때 비용매의 종류를 MEK과 cyclohexanone으로 달리해 보았고, MEK를 첨가한 경우의 접촉각이 138°로 약 10° 높음을 확인할 수 있었다.

그러나 SEM 사진에서는 cyclohexanone을 첨가하였을 때의 표면구조가 MEK을 첨가하였을 때의 표면구조보다 더욱 거칠었다. 이는 cyclohexanone의 침전 속도가 빨라 다수의 작은 구결정(spherulites)을 형성했기 때문이다. 그럼에도 불구하고 cyclohexanone의 빠른 침전 속도는 표면에 균일하게 코팅되지 못하는 단점을 야기하여 표면 거칠기로 인한 장점을 상쇄시키며 128°의 접촉각을 보인 것이다.

Lv 등[25]의 연구에서도 비용매로 MEK과 cyclohexanone을 사용하여 이산화탄소를 흡수하는 용도의 초소수성 폴리프로필렌 멤브레인을 개발하고자 했다. 비용매로 cyclohexanone을 사용한 경우는 선행연구[23]와 마찬가지로 표면 거칠기 증가와 동시에 crack이 관찰되었는데, 이는 MEK과 cyclohexanone을 1:1 비율로 혼합함으로써 해결할 수 있었다.

Table 2. Experimental variables of previous researches II

Published on	Substrate	Coating method	Coating solution				Drying temp. (°C)	Drying time (h)	Contact angle (°)
			i-pp (g)	Solvent (ml)	Nonsolvent (ml)	Concentration (mg/ml)			
2013 [26]	glass slide	drop casting	0.15	15		10			153
			0.30			20			160
			0.45			30			150
						20	40		150
							70		160
							100		152
					4				147
					6				160
					8				157
2014 [27]	glass slide	dip coating				10	50	1.5	
						20			
						30			144
						40			
						30	20	1.5	
							30		154
							50		
							70		128
2014 [28]	glass slide	spin coating	0.5	30					
2015 [29]	glass slide	drop casting	0.2	10	0				139
					2				
					4				
					6				162
					7				

결정화도가 높은 isotactic 폴리프로필렌은 주로 o-xylene, p-xylene, decalin 등의 용매로 용해시킨다. Erbil 등[20]의 연구에서는 용매로 p-xylene을 고정하고, 비용매를 MEK, cyclohexanone, isopropyl alcohol로 달리해 보았는데, MEK 사용시 가장 균일한 표면을 얻었다. 이후 대부분의 연구에서는 용매로 p-xylene, 비용매로 MEK을 사용하게 되었다.

특이하게도 Ji 등[26]의 연구에서는 비용매로 acetone을 사용하여 초소수성 폴리프로필렌 표면을 구현하였는데, 이 때 160°의 접촉각과 4°미만의 기울기각을 얻을 수 있었다. 또한 폴리프로필렌 용액의 농도, 건조온도, 비용매의 양을 조절해가며 표면구조를 관찰하였는데, 농도는 20mg/ml, 건조온도는 70°C, 비용매는 6ml일 때 최적조건을 형성하였다.

그러나 이는 선행연구의 결과와 다른 부분이 있다. 먼저 폴리프로필렌 용액의 농도가 30mg/ml 이상이면 입자가 용해되지 못한다고 하였는데, Erbil 등[20]에서는 농도가 증가함에 따라 접촉각이 향상되어 10mg/ml 조건에서 123°로부터 40mg/ml 조건에서 149°의 접촉각을 얻은 바 있다. 또한 건조온도에 따른 접촉각에 있어 경향성을 찾아볼 수 없었는데, 이는 용액의 냉각 속도(cooling rate) 이론[36]으로 설명할 수 없었다.

최근에는 폴리프로필렌 용액에 나노 입자를 첨가하여 초소수성 표면을 구현하는 연구도 진행되고 있다. 박재남 등[27]은 폴리프로필렌 용액에 나노실리카를 첨가함으로써 표면구조가 미세 다공성 구조에서 미세 구형 구조로 변환됨을 확인하였고, Hejazi 등[28]은 폴리프로필렌 용액에 ZnO 입자를 첨가하였을 때 상분리가 가속화됨을 확인한 바 있다.

Hejazi 등[29]은 나노실리카와 비용매를 함께 첨가하여 초소수성 폴리프로필렌 표면을 구현하기도 했다. 코팅은 크게 3종류로, 비용매만 사용한 것, 실리카만 사용한 것, 비용매와 실리카를 함께 사용한 것으로 살펴 보았는데, MEK2Si20 조건에서 166°의 접촉각과 1°의 기울기각을 가지는 최적 조건을 형성하였다. 이는 나노입자와 비용매를 함께 사용하는 것이 초소수성 폴리프로필렌 코팅을 구현하는데 보다 효과적임을 시사하였다.

## 2.2. 폴리프로필렌

### 2.2.1. 입체규칙성

폴리프로필렌은 지글러-나타(Ziegler-Natta) 또는 메탈로센(Metallocene) 촉매를 이용하여 중합되는 프로필렌 중합체이다.

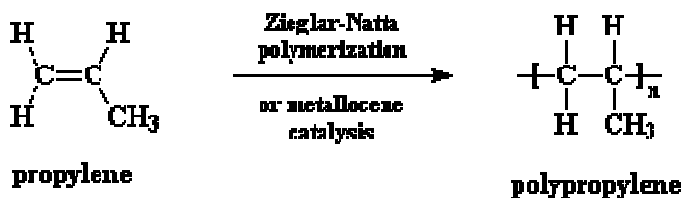


Figure 6. Polymerization of propylene.

이는 메틸기(-CH<sub>3</sub>)의 위치에 따라 입체규칙성이 달라지게 되는데, 메틸기가 골격구조의 한쪽 방향으로만 배열된 동일배열(isotactic) 구조, 골격구조의 위·아래 교대로 배열된 규칙배열(syndiotactic) 구조, 그리고 골격구조의 위·아래 무작위로 배열된 혼성배열(atactic) 구조가 있다. 동일배열과 규칙배열 폴리프로필렌은 결정형으로 용융점이 높고 쉽게 용해되지 않으나 혼성배열 폴리프로필렌은 무정형으로 연화점이 낮다[37].

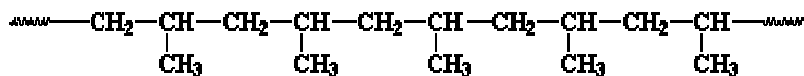


Figure 7. Molecular structure of isotactic polypropylene.

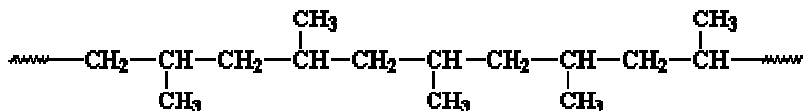


Figure 8. Molecular structure of atactic polypropylene.

기존의 지글러-나타 촉매로는 isotactic 수지만을 생산하였는데, 1980년대 메탈로센 촉매의 개발로 인해 syndiotactic과 atactic 수지의 제조와 쓰임새가 드러나게 되었다. 예를 들어 Lee 등[38]과 Maeda 등[39]은 syndiotactic 폴리프로필렌 용액으로 나노웹을 형성하였는데, 이는 폴리올레핀계 수지로 전기방사를 했다는 점에서 주목할 만하다. 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등 올레핀의 중합으로 생기는 고분자화합물은 공통적으로 용매에 잘 용해되지 않고, 전기저항이 크다는 특징을 가진다.

구체적으로 Lee 등[38]은 syndiotactic 폴리프로필렌 용액에 소량의 비용매를 첨가함으로써 전기방사를 가능하게 했다. 사용된 용매는 cyclohexane, 비용매는 acetone과 DMF로, 각각 8:1:1 비율로 혼합하였는데, 이 때 비용매는 용액에 극성과 휘발성을 부여하는 역할을 했다.

Maeda 등[39]은 syndiotactic 폴리프로필렌 용액이 상온에서 겔화(gelation)되어 전기방사에 어려움이 따른다고 지적하며, 용매의 종류와 농도를 달리한 용액을 5일 동안 관찰하였다. 결과적으로 cyclohexane 또는 cyclohexane에 짧은 알킬 사슬이 달린 용매 조건에서 겔화(gelation)가 더디게 일어났고, 이것이 전기방사에 있어 최적 용매임을 시사하였다.

이 때 용액이 상온에서 겔화(gelation)되는 이유는 syndiotactic 폴리프로필렌이 반결정성(semi-crystalline) 고분자이기 때문이다. 이는 결정성 고분자인 isotactic 폴리프로필렌일 때 더 급격히 나타날 것이다. 이에 본 연구에서는 isotactic 폴리프로필렌 용액을 상온에 두었을 때의 시간에 따른 온도변화를 측정하여 Table 3에 수록해 보았다. 용액의 농도는 20mg/ml, 초기 온도는 120℃였고, 용액을 상온에 둔지 10분 만에 온도가 60±5℃로 떨어지면서 동시에 눈에 띄는 겔화(gelation)가 관찰되었다.

Rioboo 등[22]은 코팅 전에 폴리프로필렌 용액을 상온에서 식혔는데, 이것이 용액에 점도를 부여하고 폴리프로필렌의 배열을 향상시키기 위함이라고 설명하였다. 그러나 용액의 온도가 55±3℃~65±3℃ 이하로 떨어지면 겔화(gelation)가 관찰되기 때문에 그 전에 코팅을 해야 한다는 조건을 붙였고, 이는 본 연구에서 측정한 값과 일치함을 확인할 수 있었다.



Table 3. Measurement of gelation time and temperature  
of 20mg/ml isotactic polypropylene solutions (solvent: p-xylene)

Temp.	120°C	115°C	110°C	105°C	100°C
time	00'00"	00'40"	01'21"	01'51"	02'25"
Temp.	95°C	90°C	85°C	80°C	75°C
time	03'02"	03'45"	04'33"	05'26"	06'24"
Temp.	70°C	65°C	60°C	55°C	50°C
time	07'26"	08'38"	10'03"	11'35"	13'40"
Temp.	45°C	40°C	35°C	30°C	45°C
time	15'56"	18'36"	22'30"	28'15"	38'55"

### 2.2.2. 용해도 파라미터

어떤 상황에서 용매를 선택할 때에는 용매의 증발속도, 점도, 환경 및 인체 유해성, 특정 물질의 선택적 제거 가능성 등을 고려해야 한다. 이때 과거의 경험, 시행착오 등에 따르는데, 결국에는 “like dissolves like” 원칙에 도달하게 된다. 용해도 파라미터(solubility parameter)는 용해성을 표현하는 값으로 값이 가까운 물질끼리 잘 용해하는 특성을 띤다[40].

Hildebrand(1936)는 특정 용매의 용해도를  $\delta$  값으로 나타냈고, 1950년 “solubility parameter”라는 용어를 처음 제시하였다. 이는 액체의 1mol당 증발열을  $\Delta H$ , 몰 체적을  $V_m$ 로 할 때  $\sqrt{\frac{\Delta H}{V_m}}$ 에 의해 정의되는 양이다.

$$\delta = \sqrt{C} = \sqrt{\frac{\Delta H - RT}{V_m}} \quad (5)$$

$C$ : Cohesive energy density

$\Delta H$ : Heat of vaporization

$R$ : Gas constant

$T$ : Temperature

$V_m$ : Molar volume

Hansen(1966)은 Hildebrand의 용해도 파라미터를 분산력, 수소 결합력, 극성력 합으로 제안하면서 보다 정확한 용해도의 예측이 가능해졌다.

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (6)$$

$\delta_t^2$ : Total Hildebrand parameter

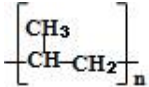
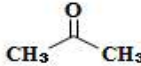

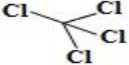

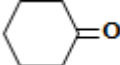
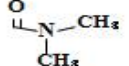

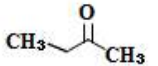
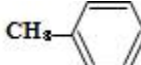

$\delta_d^2$ : dispersion component

$\delta_p^2$ : polar component

$\delta_h^2$ : hydrogen bonding component

이에 본 연구에서는 『Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook 2<sup>nd</sup> edition』을 참고하여 폴리프로필렌 고분자와 유사한 용해도 파라미터를 가지는 용매들의 화학구조와 값을 Table 4에 나타내었다.

Table 4. Characteristics of solvents

Materials	Chemical structure	Molar volume ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	Solubility parameters (Units: $\text{MPa}^{1/2}$ )			
			$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$	$\delta_t$
PP swelling		–	18.0	3.0	3.0	18.5
Acetone		74.0	15.5	10.4	7.0	20.0
Benzene		89.4	18.4	0	2.0	18.6
Carbon tetrachloride		97.1	17.8	0	0.6	17.8
Cyclohexane		108.7	16.8	0	0.2	16.8
Cyclohexanone		104.0	17.8	6.3	5.1	19.6
Dimethyl Foramide		77.0	17.4	13.7	11.3	24.8
Heptane		147.4	15.3	0	0	15.3
Methyl Ethyl Ketone		90.1	16.0	9.0	5.1	19.0
Toluene		106.8	18.0	1.4	2.0	18.2
p-Xylene		123.3	17.6	1.0	3.1	17.9

폴리프로필렌은 일반적으로 상온에서 녹지 않는데, 용매의 온도가 높을수록, 그리고 극성도(polarity)가 낮을수록 용매를 잘 흡수하게 된다. 즉, 폴리프로필렌은 ethanol, acetone 등의 극성화합물에 반응하지 않고 benzene, carbon tetrachloride, petroleum ether 등의 비극성화합물에 반응하며, 이 때 폴리프로필렌 분자가 팽윤하면서 용해되는 것이다[37].

Zhu 등[44]의 연구는 폴리프로필렌이 유기용매 내에서 팽윤(swelling)한다는 점에 착안하여 폴리프로필렌 직물을 80℃의 cyclohexane/heptane 혼합액에 10초간 침지한 뒤 꺼냈고, 이 때 용매의 증발로 인한 섬유 재결정화 시 형성된 표면의 미세 돌기로 인해 초소수성이 발현되었다.

그러나 폴리프로필렌과 유사한 용해도 파라미터( $\delta_t$ ) 값을 가지더라도  $\delta_d$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_h$  등의 세부 값에 따라 그 특성이 달라질 수 있다. 예를 들어 Erbil 등[20]은 isotactic 폴리프로필렌의 용매로 p-xylene, 비용매로 MEK, cyclohexanone, isopropyl alcohol을 사용하였고, MEK 사용시 가장 균일한 표면구조를 얻은 바 있다. 이는 3종류의 비용매 중 MEK의 극성력( $\delta_p$ )이 가장 커서 코팅액이 유리 기질에 고르게 퍼졌기 때문이다.

또한 장원준[45]의 연구는 폴리프로필렌 직물을 유기용매에 팽윤시킨 뒤 스피로옥사진 입자를 부착하고자 했다. 이 때 폴리프로필렌과 용해도 파라미터가 유사한 6종류의 유기용매를 선정하였고, 그 중 carbon tetrachloride, cyclohexane, toluene 조건에서 입자가 직물 표면에 잘 흡착되었다. 이는 용해도 파라미터 내에서 분산력( $\delta_d$ )이 높은 용매들로, 분산력 인자의 영향으로 입자가 섬유 표면에 잘 부착된 것으로 사료된다.

### 2.2.3. 비용매 유도 상분리법

일반적으로 임의의 고분자를 용해하는 유기 화합물을 용매(solvent), 용해하지 못하는 유기 화합물을 비용매(nonsolvent)라고 부른다. 비용매 유도 상분리법(Nonsolvent Induced Phase Separation, NIPS)이란 균일한 고분자 용액에 비용매를 첨가하여 고분자를 분별 침전하는 방법이다.

먼저 고분자를 용매에 녹이면 균일한 one-phase 용액이 형성되는데, 여기에 비용매를 첨가하면 이미 녹았던 고분자가 다시 침전되면서 고분자 농후 상(rich phase)과 희박 상(lean phase)의 two-phase로 상분리(phase separation)가 일어나게 된다. 이 때 용매와 비용매는 혼합할 수 있다는(miscible) 필요조건을 가진다[47].

이해를 돕기 위해 Figure 9에 도식으로 나타내었는데, 고분자(polymer)를 흰색, 용매(solvent)를 검정색, 고분자와 용매가 섞인 one-phase 용액을 회색, 그리고 비용매(nonsolvent)를 빨간색, 고분자와 소량의 용매로 이루어진 고분자 농후 상(rich phase)을 흰색 동그라미, 용매와 비용매가 섞인 고분자 희박 상(lean phase)을 갈색으로 표현했다.

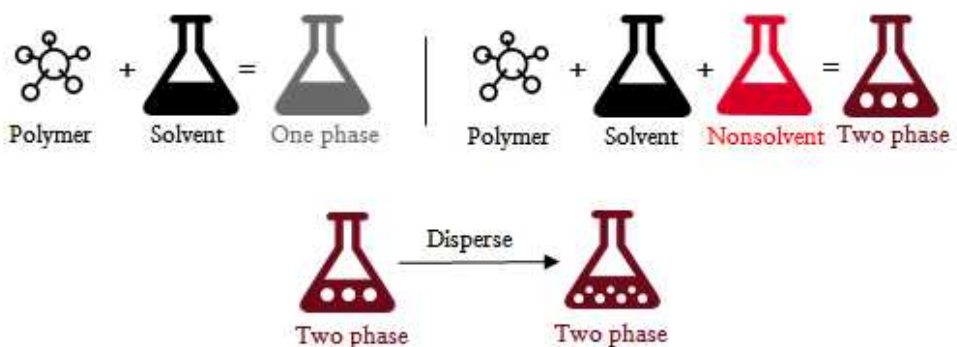


Figure 9. Schematic illustration of nonsolvent induced phase separation(NIPS).

Han 등[33]은 고분자 용액에 비용매를 첨가했을 때, 침전되는 고분자가 핵(nuclei) 역할을 하며 이것을 중심으로 고분자 농후 상(rich phase)이 응집되는 것은 전체 표면 장력을 줄이기 위함이라고 설명한 바 있다.

만일 고분자 용액을 평판 또는 중공사 형태로 성형시킨 후 비용매에 침지하게 되면, 고분자 농후 상(rich phase) 내에 고분자 희박 상(lean phase)의 작은 핵들이 생성되고, 이 핵들은 주위의 고분자 농후 상이 결정화, 겔화 등을 통해 고화될 때까지 계속해서 성장한다[46]. 이 때, 핵들이 합체 또는 응집되고 나머지 용액이 증발하면서 기공을 형성하는데, 용매/비용매 혼합 정도에 따른 구조 차이를 Figure 10에 나타내었다.

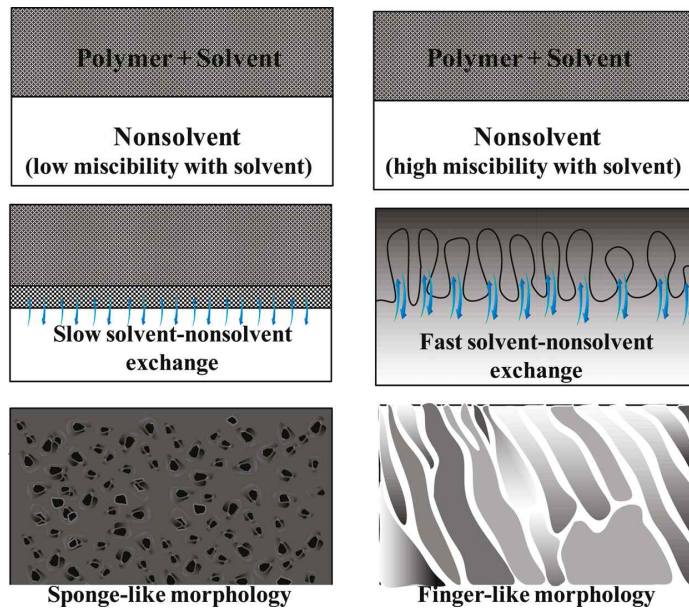


Figure 10. Different membrane morphologies caused of different type of demixing (retrieved from Guillen et al. [47]).

비용매 유도 상분리법은 주로 수처리 막 분야에서 거대 기공을 가지는 분리막을 개발하는데 이용되고 있으며, 대표적인 분리막용 고분자 소재로는 불소계 고분자 [PVDF(polyvinylidene fluoride), PTFE(polytetrafluoroethylene)], 술폰계 고분자 [PES(polyethersulfone), PS(polysulfone)], 올레핀계 고분자 [PE(polyethylene), PP(polypropylene)] 등이 사용되고 있다[47, 48].

Strathmann & Kock [49]는 초기 연구에서 3성분계 상도(ternary phase diagram)로 멤브레인의 형성과정을 살펴보았다. 이 때 3성분은 고분자, 용매, 비용매, 상도의 내부는 3성분의 혼합을 의미한다. 바이노달 곡선(binodal curve)은 고분자 농후 상과 희박 상의 경계를 나타낸 것으로, 곡선 바깥쪽은 균일한 단일상을 갖는 용액 상태이며, 안쪽은 불안정 영역을 의미한다. 이 때 적절한 용매와 비용매의 선정은 용해 파라미터에 의거하며, 폴리프로필렌 고분자의 경우 Table 4를 참조하면 되겠다.

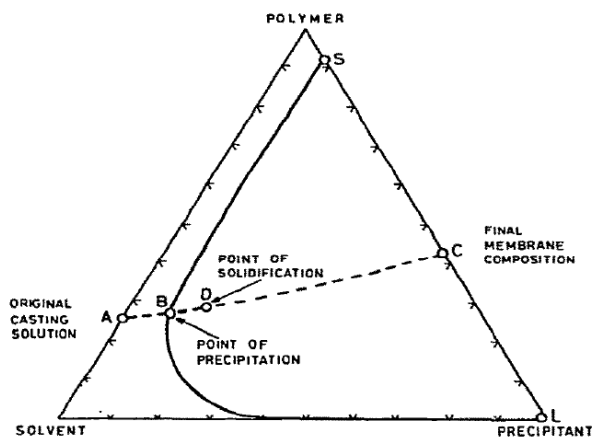


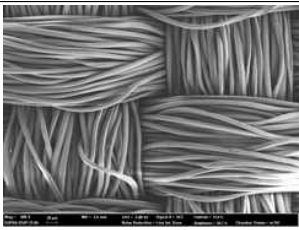
Figure 11. Schematic phase diagram of the system polymer-solvent-precipitation showing the precipitation pathway of the casting solution during membrane formation (retrieved from Strathmann & Kock [49]).

## II. 실험

### 1. 시료 및 시약

본 연구에서 사용한 시료는 폴리에스터 100% 평직으로, 영풍필텍스(한국)에서 구매하여 정련한 뒤 사용하였다. 정련 용액은 액량비(liquor ratio) 1:30으로, 음이온 계면활성제 5g/L, 무수탄산나트륨 5g/L를 첨가하여 준비했다. 정련 용액을 55-60℃로 승온한 뒤 시료를 45분간 처리하였고, 처리가 끝난 시료는 흐르는 증류수에 충분히 수세하고 상온에서 24시간동안 자연 건조하였다. 자세한 시료의 특성은 Table 5에 나타났다.

Table 5. Characteristics of polyester fabric

Yarn count	75d/72f (warp) +150d/144f (weft)	
Yarn types	Draw textured yarn	
Weight (g/m <sup>2</sup> )	108.0	
Thickness (mm)	0.21	
Fabric density (/inch)	144 x 80	
Weave type	plain	

정련을 위해 사용한 시약은 음이온 계면활성제(60%-Sodium Dodecylbenzenesulfonate)와 무수탄산나트륨(Sodium Carbonate Anhydrous, >99.0%)으로 대정케미컬(한국)에서 구입하였다.

초소수성 가공을 위해 사용한 폴리프로필렌은 Polypropylene(Isotactic, average Mw ~250,000, average Mn ~67,000)과 Polypropylene(Amorphous)으로 씨그마알드리치코리아에서 구입하였다.



초소수성 가공을 위해 사용한 시약으로 p-Xylene(>99.0%)은 야쿠리(일본) 제품, Methyl ethyl ketone(>99.7%)과 Cyclohexane(>99.5%)은 대정케미컬(한국) 제품, Acetone(>99.5%)은 준세이(일본) 제품을 사용했다.

오일배스에 사용한 실리콘 오일은 신에츠실리콘(한국)에서 구입했고, 투습도 측정시 사용한 염화칼슘(Calcium Chloride, granular)은 쇼와(일본) 제품을 사용하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 실험 장치

본 연구에서는 초소수성 가공을 위해 입체규칙성이 다른 두 종류의 폴리프로필렌 수지를 사용하였다. 이 때 폴리프로필렌의 중량평균분자량 및 전이온도는 씨그마알드리치코리아에서 제품 스펙을 통해 확인하였다.

먼저 코팅 용액 제조시 isotactic 폴리프로필렌은 용융점이 높고( $T_m$ :  $160\sim 165^{\circ}\text{C}$ ) 쉽게 용해되지 않는 특징을 가져 실리콘 오일배스 내에서 중탕하였다. 이 때 오일배스는 magnetic stirrer 위에 올려놓고 교반 사용이 가능한 자석교반용을 이용하였고, 장치 사진을 Figure 12에 나타냈다.

반면 amorphous 폴리프로필렌은 연화점(softening point)이  $155^{\circ}\text{C}$ 로, 자력식 가열교반기의 온도 조절만으로도 용해가 가능하였다.



Figure 12. Image of silicon oil bath.

## 2.2. 초소수성 가공

폴리프로필렌의 상분리를 이용한 초소수성 가공은 총 두 단계로 진행하였다. 1단계는 용매를 단독으로 처리하여, 폴리프로필렌의 농도 (10mg/ml, 20mg/ml, 30mg/ml, 40mg/ml)와 건조온도(30℃, 70℃)를 조절하였고, 시료의 표면구조와 젖음성에 있어 최적 조건을 폴리프로필렌 별로 2개씩 선정하였다. 2단계는 용매와 비용매를 혼합 처리하였는데, 1단계에서 선정한 최적조건 하에서 용매와 비용매의 혼합비율만 9:1, 8:2, 7:3, 6:4로 달리하였다. 구체적인 실험 조건은 Table 6에 나타내었다.

Table 6. Experimental condition

	PP (g)	용매 (ml)	비용매 (ml)	농도 (mg/ml)	건조온도 (℃)
1단계 용매 단독 처리	0.2	20	-	10	30 70
	0.4			20	
	0.6			30	
	0.8			40	
2단계 용매/비용매 혼합 처리	1단계 최적조건	18	2	1단계 최적조건	1단계 최적조건
		16	4		
		14	6		
		12	8		

### 2.2.1. 용매 단독 처리

용매는 폴리프로필렌의 용해도 파라미터가 18.5인 것을 고려하여[42] 이와 용해도 파라미터가 유사한 것으로 선택하였다. Isotactic 폴리프로필렌은 결정화도가 높기 때문에 독성이 높은 용매 선택이 불가피하였고, amorphous 폴리프로필렌은 결정화도가 낮기 때문에 상대적으로 독성이 낮은 용매를 선택할 수 있었다. 이에 isotactic 폴리프로필렌은 선행연구 [20-29]에서 사용한 p-xylene을, amorphous 폴리프로필렌은 겔화가 더디게 일어나는데 있어 최적 용매인 cyclohexane[39]을 선택하였다.

Isotactic 조건은 isotactic 폴리프로필렌과 p-xylene을 50ml 플라스크에 넣고, 플라스크 내부의 온도가 130~135℃로 유지되도록 중탕하여 1시간동안 충분한 용해시간을 가졌다. 반면, amorphous 조건은 amorphous 폴리프로필렌과 cyclohexane을 50ml 플라스크에 넣고, 플라스크 내부의 온도를 75~80℃로 유지하며 1시간동안 충분한 용해시간을 가졌다.

이 때 온도 조절이 중요한데, p-xylene 용액의 끓는점이 138℃, cyclohexane 용액의 끓는점이 81℃이므로 용매가 휘발하지 않도록 조심해야 한다. 시료는 2.5x5cm로 재단하여 3개씩 준비했고, 코팅 용액에 1초간 딥코팅(dip-coating)한 뒤에 진공오븐에서 3시간 동안 건조하였다.

### 2.2.2. 용매/비용매 혼합 처리

폴리프로필렌 용액에 비용매를 첨가하면 고분자가 침전되면서 하얗게 무침이 관찰되는데, 이 때 상분리가 일어나려면 용매와 비용매는 혼합할 수 있어야(miscible) 한다[47]. 본 연구에서는 폴리프로필렌이 극성화합물에 반응하지 않고 비극성 화합물에 반응하는 점에 착안하여[37] isotactic 폴리프로필렌의 비용매로 MEK을, amorphous 폴리프로필렌의 비용매로 acetone을 사용하였다. 특히, acetone은 독성이 낮고 휘발성이 좋아 섬유 표면에 정교한 거칠기를 형성할 것으로 기대하였다[50].

비용매 혼합처리 시간은 비용매의 휘발이나 폴리프로필렌의 응집이 일어나지 않는 조건으로, 2ml와 4ml 혼합시 2분, 6ml와 8ml 혼합시 4분으로 하였다. 본 연구에서 사용한 시약의 일반정보는 물질안전보건자료(Material Safety Data Sheet, MSDS)를 참고하여 Table 7에 나타냈다.

Table 7. General information of selected solvents

Materials	Molecular weight (mass)	Boiling point (°C)	Melting point (°C)	Flash point (°C)
p-Xylene	106.17	138	13	27
Cyclohexane	84.18	81	7	-18
Methyl Ethyl Ketone	72.11	80	-86	-9
Acetone	58.08	56.1	-94.6	-17

### 3. 시료 특성 분석 및 평가

#### 3.1. 표면형태

초소수성 코팅에 의한 시료 표면을 관찰하고자, 주사전자현미경(FE-SEM, SUPRA 55VP, Carl Zeiss, Germany)을 이용하였다. 이 때 시료 표면에 전자가 축적되는 charge-up 현상을 방지하고자 180초간 백금코팅을 실시하였고, 측정 전의 시료는 진공데시케이터에서 보관하였다.

또한 폴리프로필렌 결정의 크기를 정량적으로 측정하고자, 이미지 처리 프로그램인 Image J (Image J 1.51j8, National Institutes of Health, USA)를 이용하여 SEM 이미지를 분석하였다. 먼저 Image J로 SEM 이미지 하단에 있는 scale bar의 길이와 폴리프로필렌 결정의 길이를 측정하였고, 이 때 scale bar에 대한 폴리프로필렌 결정 길이의 비율로 실측값을 환산하였다. 이는 조건마다 3개씩 측정하여 평균값으로 나타내었다.

#### 3.2. 표면 젖음성

##### (1) 정적접촉각

시료의 젖음성은 정적접촉각과 동적접촉각(shedding angle)으로 평가하였고, 접촉각 측정 장비(Theta Lite Optical Tensiometer, KSV Instruments, Finland)를 이용하였다. 먼저 측정하고자 하는 시료를 슬라이드 글라스 위에 스카치TM 테이프로 편평하게 고정하였고,  $3.5\mu\text{l}$ 의 증류수를 시료의 각기 다른 다섯 군데에 떨어뜨려 1초가 지난 후의 접촉각을 측정하였다. 모든 시료의 접촉각은 5회 측정치의 평균값으로 나타내었다.



Figure 13. Image of Optical Tensiometer for measuring a water contact angle and water shedding angle.

## (2) 동적접촉각

동적접촉각은 Zimmermann 등[51]의 연구에서 제안한 방법에 따라 shedding angle을 측정하였고, 장비는 Attension Theta Lite(Biolin Scientific, Sweden)를 이용하였다. 미리 기울여 놓은 샘플 받침대 위에 준비한 시료를 장착하고 1cm 떨어진 높이에서  $12.5\mu\text{l}$ 의 증류수를 떨어뜨렸을 때, 물방울이 2cm 이상 굴러가는 최소 기울기각을 측정하였다. 슬라이드 글라스 뒷면에 양면테이프를 붙여 샘플 받침대에 고정하였고, 모든 시료의 shedding angle은 5회 측정치의 평균값으로 나타내었다.

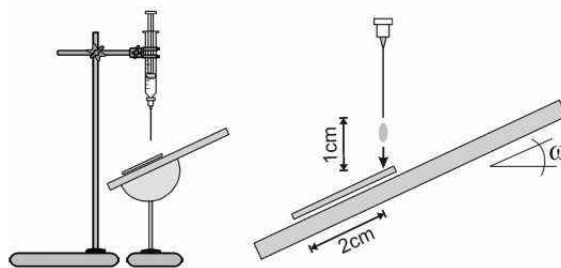


Figure 14. Experimental setting for measuring water shedding angle (retrieved from Zimmermann et al. [51]).

### 3.3. 투과성능

코팅 처리한 시료의 수분 투과성능을 측정하기 위해 KS K 0594:2015[52] 염화칼슘법에 따라 평가를 진행하였다.

실험의 절차는 다음과 같다. 먼저, 약 40℃로 예열한 투습컵에 염화칼슘( $\text{CaCl}_2$ ) 33g을 넣고 컵을 약하게 흔들어 균일하게 한 후, 염화칼슘과 시험편의 아랫면과의 거리가 3mm가 되도록 조절한다.

다음으로, 지름 약 7cm의 원형 시험편을 3매 준비하고 Figure 15와 같이 시험편의 표면을 흡습제 쪽으로 하여 시험편이 투습컵에 동심원이 되도록 한 후, 패킹과 링을 순차적으로 올려놓고 나비너트(fly nut)로 고정한다. 이 때 완전한 밀봉을 위해 측면을 테이프로 봉합하였다.

마지막으로, 이 시험체를 온도  $40 \pm 2^\circ\text{C}$ , 상대습도  $90 \pm 5\%$ 의 공기가 순환하는 항온항습 장치에 넣고 1시간 후에 시험체를 꺼내어 곧바로 질량  $a_1$ 을 1mg까지 측정하였다. 이어 이 시험체를 다시 항온항습 장치에 넣고 1시간 후에 시험체를 꺼내어 바로 질량  $a_2$ 를 1mg까지 측정하였다.

이는 1시간 동안 염화칼슘이 시료를 통해 수분을 흡수한 양으로, 본 연구에서는 24시간 동안의 투습량으로 환산하여 단위 면적당 투습량을 구하였다. 모든 시료의 투습도는 3회 측정치의 평균값으로 나타내었다.

$$P = \frac{(a_2 - a_1)}{S} \times 24 \quad (7)$$

P: 투습도 [ $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ ]

$a_2 - a_1$ : 1시간 경과 후 시험체의 질량 변화(g/h)

S: 투습 면적( $\text{m}^2$ )



단위: mm

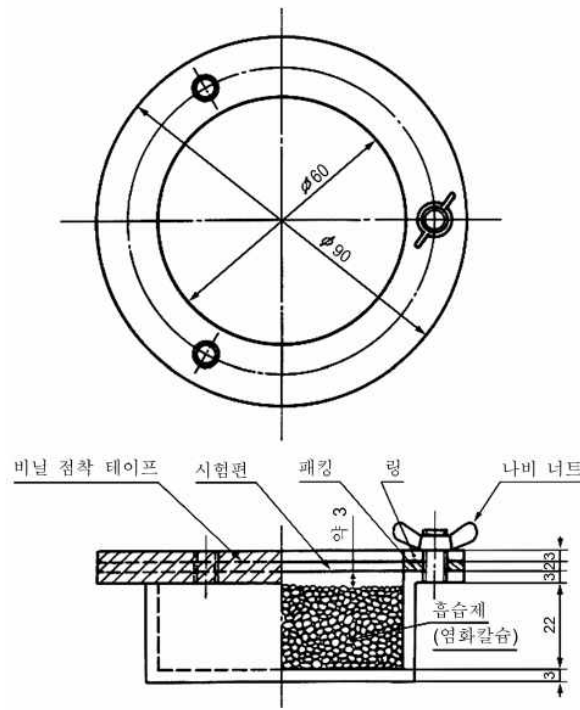


Figure 15. Experimental setting for measuring water vapor transmission rate (retrieved from KS K 0594:2015 [52]).

### Ⅲ. 결과 및 고찰

#### 1. 단독 용매의 농도와 건조온도에 따른 특성 변화

##### 1.1. 표면형태

우선 단독 용매 처리시 코팅 용액이 섬유 표면에 고르게 도포되었는지 확인하기 위해 경·위사가 각각 2올씩 보이는 배율(500배)로 표면구조를 살펴보았다. 또한 표면에 형성된 결정의 크기를 정량적으로 분석하기 위해 10,000배, 20,000배, 40,000배로 확대한 사진을 Image J 프로그램으로 분석하여 3군데 측정치의 평균값을 Table 8과 Table 9에 수록하였다.

먼저, isotactic 폴리프로필렌의 용매 단독 처리시, 농도와 건조온도에 따른 시료의 표면형태를 Figure 16과 Figure 17에 나타냈다. Isotactic 폴리프로필렌은 코팅 용액의 농도가 10mg/ml에서 40mg/ml로 증가할수록 구형의 폴리프로필렌 결정이 섬유 표면에 더 많이 부착되었고, 동시에 결정의 크기 및 코팅의 두께가 증가함을 확인할 수 있었다.

그러나 저배율(x500) 관찰시, 농도 30mg/ml에서부터 시료 표면에 코팅되지 않은 부분(crack)이 관찰되었는데, 이는 농도 40mg/ml에서 더욱 확연히 드러났다. 이를 통해 isotactic 폴리프로필렌 용액을 직물에 코팅할 때는 농도 상한선을 30mg/ml로 두어야 함을 알 수 있었다[26,27].

다음으로, 코팅 용액의 기화속도가 표면구조에 영향을 줄 것으로 사료되어 딥코팅(dip-coating)한 시료의 건조온도를 30℃와 70℃로 달리해 보았다. 흥미롭게도, 시료의 건조온도에 따라 섬유에 부착된 폴리프로필렌 결정의 크기 및 분포가 달라졌는데, 30℃에서는 약 1~4 $\mu$ m 크기의 결정이 다소 불균일하게 분포되었고, 70℃에서는 약 3~6 $\mu$ m 크기의 결정이 다소

고르게 응집됨을 확인할 수 있었다.

이는 용액의 냉각속도(cooling rate) 이론[36]으로 설명할 수 있겠다. 본 연구에서는 isotactic 폴리프로필렌을 130~135℃의 p-xylene 용액에 용해하였으므로, 용액의 온도는 약 130℃이다. 이 때 건조온도 30℃는 빠른 냉각(130℃→30℃, rapid cooling)으로 다수의 구결정(spherulites)이 형성되어 결정화도는 높지만 동시에 핵생성 속도가 빨라 불균일한 표면구조가 형성되고, 건조온도 70℃는 느린 냉각(130℃→70℃, slow cooling)으로 소수의 구결정(spherulites)이 형성되어 결정화도는 낮지만 동시에 핵생성 속도가 느려 균일한 표면구조가 형성된 것으로 사료된다 [20,21,36].

Table 8. Size of polypropylene crystallines  
on isotactic polypropylene treated fabrics

drying temp. concentration	30 °C	70 °C
10mg/ml	1.47( $\pm 0.18$ ) $\mu\text{m}$	2.68( $\pm 0.31$ ) $\mu\text{m}$
20mg/ml	2.15( $\pm 0.53$ ) $\mu\text{m}$	3.81( $\pm 0.28$ ) $\mu\text{m}$
30mg/ml	3.15( $\pm 0.62$ ) $\mu\text{m}$	4.66( $\pm 0.40$ ) $\mu\text{m}$
40mg/ml	4.56( $\pm 0.87$ ) $\mu\text{m}$	5.83( $\pm 0.27$ ) $\mu\text{m}$

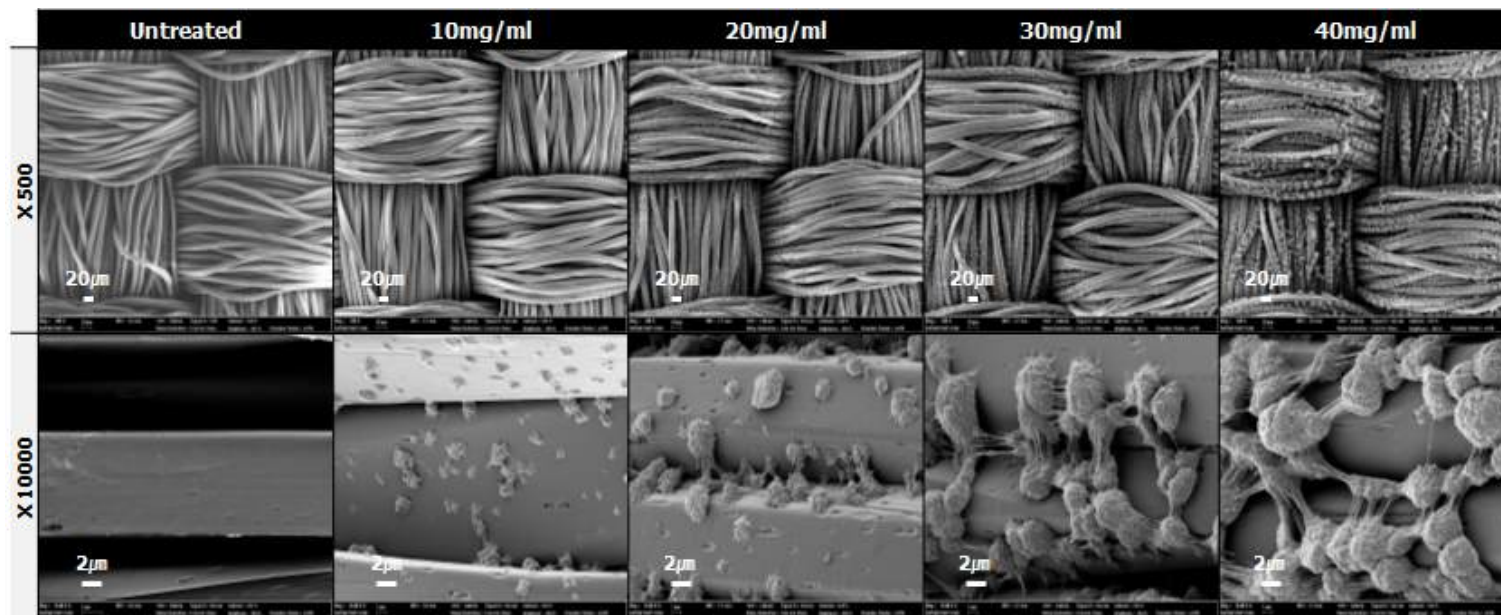


Figure 16. SEM images depicting the change in surface morphology with isotactic polypropylene treated fabrics under different concentrations (drying temperature: 30°C).

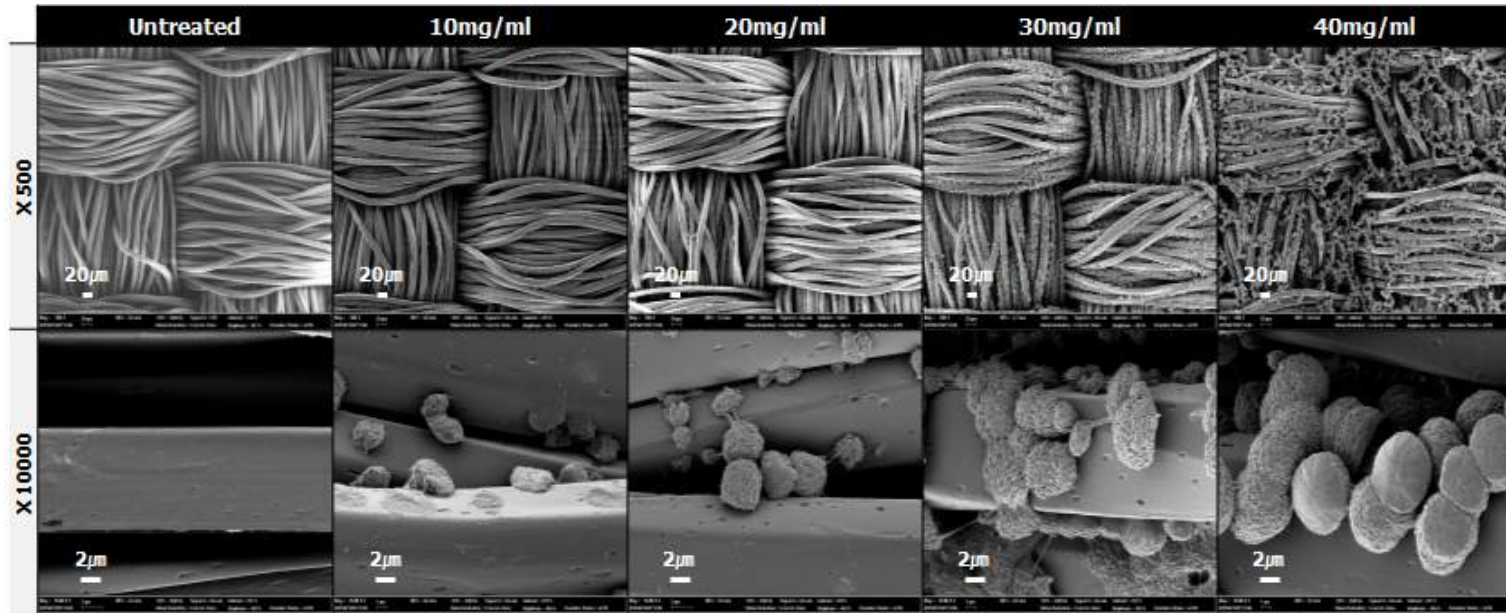


Figure 17. SEM images depicting the change in surface morphology with isotactic polypropylene treated fabrics under different concentrations (drying temperature: 70°C).

Amorphous 폴리프로필렌의 용매 단독 처리시, 농도와 건조온도에 따른 시료의 표면형태는 Figure 18과 Figure 19에 나타났다. Amorphous 폴리프로필렌은 코팅 용액의 농도가 10mg/ml에서 40mg/ml로 증가할수록 코팅 용액이 섬유 표면에 고르게 도포되었다. 이는 amorphous 폴리프로필렌이 isotactic 폴리프로필렌과 달리 결정성을 가지지 않기 때문에, 섬유 표면에 구형의 폴리프로필렌 결정이 형성되는 대신 고무와 같은 (rubbery) 물성을 띠는 용액이 고르게 도포된 것이다.

또한 10mg/ml, 20mg/ml의 농도에서는 매끈한 표면을 보였고, 30mg/ml 농도에서부터 용매의 증발에 의해 약  $1\mu\text{m}$  미만의 표면 거칠기가 관찰되었는데, 이를 통해 섬유 표면에 거칠기를 부여하기 위해서는 30mg/ml 이상의 농도를 적용해야 함을 알 수 있었다. 또한 저배율 (x500) 관찰시, isotactic 폴리프로필렌과 달리 30mg/ml 이상의 농도에서도 crack이 관찰되지 않고 용액이 고르게 도포됨을 확인할 수 있었다.

다음으로, 코팅 용액의 기화속도가 표면구조에 영향을 줄 것으로 사료되어 딥코팅(dip-coating)한 시료의 건조온도를 30℃와 70℃로 달리해 보았다. 이 때 건조온도 70℃에서 코팅 용액이 섬유 표면에 두껍게 엉겨 붙으며 표면 거칠기가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 건조온도 70℃가 amorphous 폴리프로필렌 용액에 여전히 흐름성(fluidity)을 주어 용액이 굳지 못하고 엉겨 붙는 현상을 보인 것으로 사료된다.

그러나 건조온도 30℃에서도 약간의 흐름성(fluidity)이 발견되었다. 본 연구에서는 amorphous 폴리프로필렌을 75~80℃의 cyclohexane 용액에 용해하였는데, 이것이 다소 낮은 온도라 건조온도에 따라 일정 수준의 흐름성을 가진 것으로 생각된다. 이를 통해 amorphous 폴리프로필렌 용액을 직물에 코팅할 때는 낮은 건조온도가 필수적임을 알 수 있었다.

Table 9. Size of polypropylene lumps  
on amorphous polypropylene treated fabrics

drying temp. concentration	30 °C	70 °C
10mg/ml	–	–
20mg/ml	1.23(±0.44) $\mu\text{m}$	1.42(±0.25) $\mu\text{m}$
30mg/ml	0.72(±0.07) $\mu\text{m}$	0.98(±0.44) $\mu\text{m}$
40mg/ml	0.94(±0.36) $\mu\text{m}$	0.93(±0.36) $\mu\text{m}$



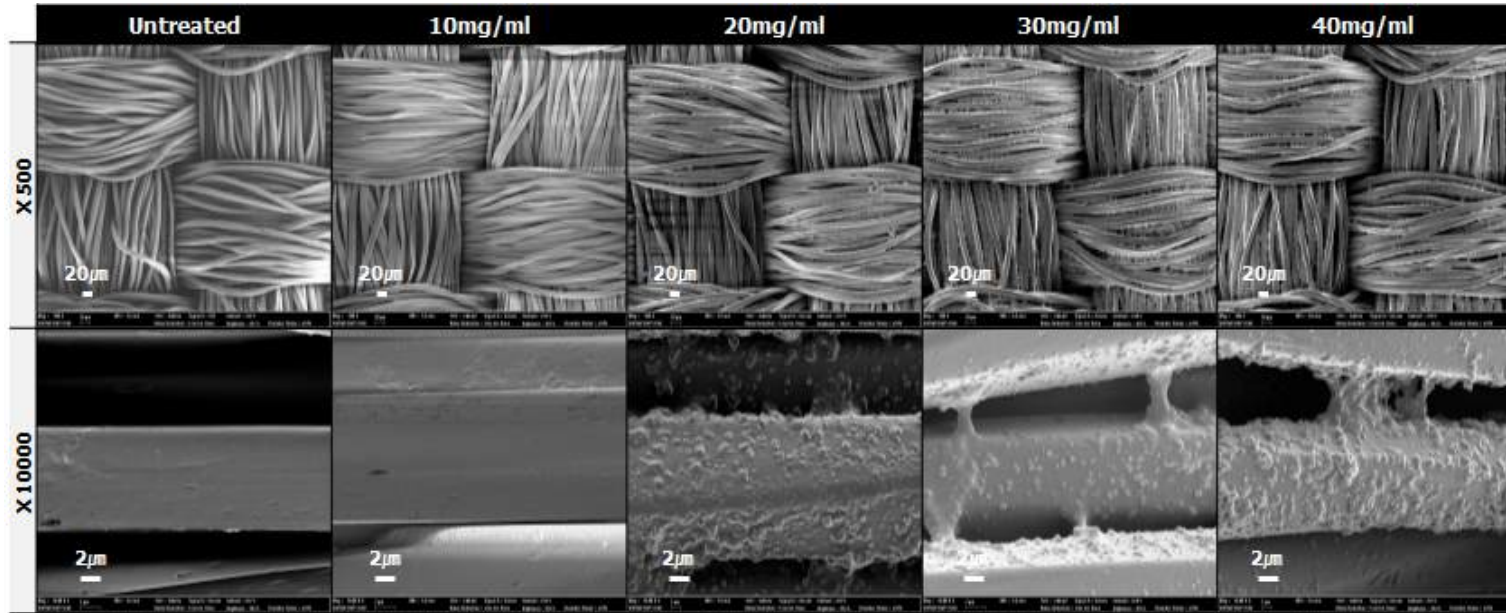


Figure 18. SEM images depicting the change in surface morphology with amorphous polypropylene treated fabrics under different concentrations (drying temperature: 30°C).

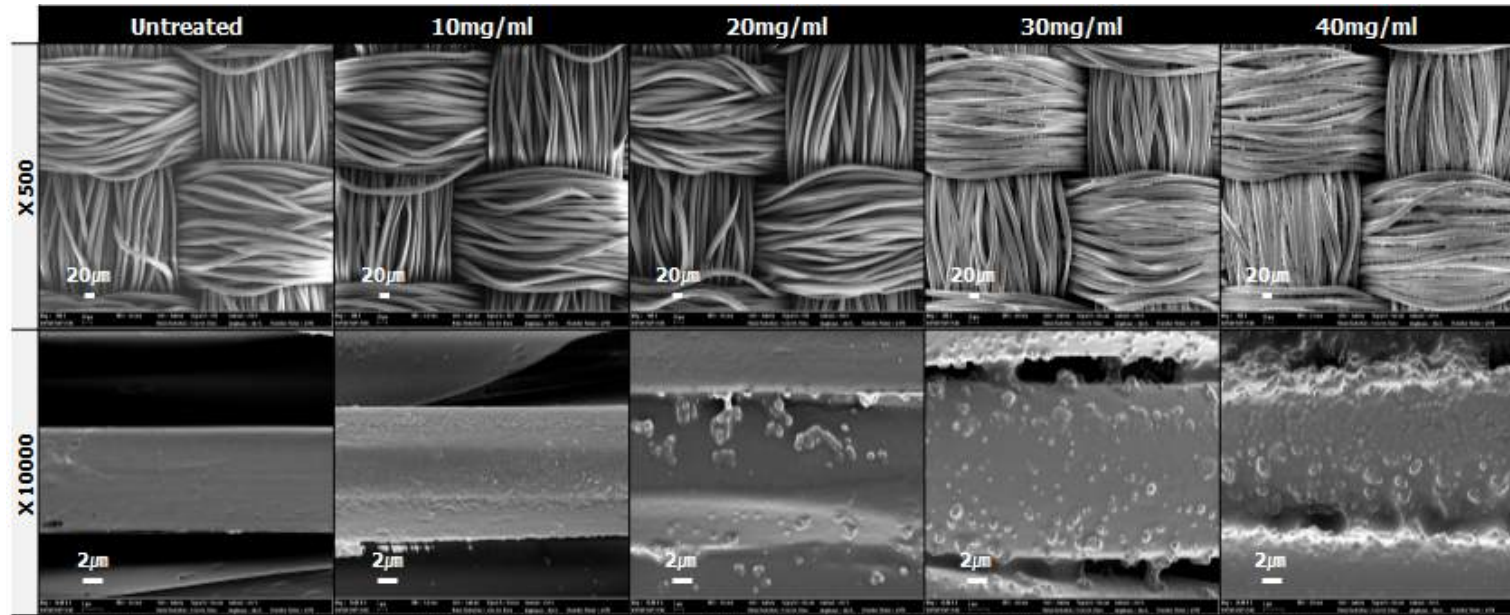


Figure 19. SEM images depicting the change in surface morphology with amorphous polypropylene treated fabrics under different concentrations (drying temperature: 70°C).

## 1.2. 표면 젖음성

용매 단독 처리시, 폴리프로필렌 용액의 농도와 건조온도에 따른 표면 젖음성은 정적접촉각과 shedding angle로 측정하였다. Isotactic 폴리프로필렌의 정적접촉각은 Figure 20에, amorphous 폴리프로필렌의 정적접촉각은 Figure 21에 나타냈고, shedding angle 값은 Table 10에 수록했다.

본 연구에서 사용한 시료는 폴리에스터 100% 평직으로, 미처리 시료의 접촉각은 약  $97.09^{\circ}(\pm 0.65)$ 였다. 그러나  $3.5\mu\text{l}$ 의 물방울 적하시 10초 이내로 물방울이 스며드는 wicking 현상을 보였다.

초소수성 코팅을 적용한 시료는 isotactic 폴리프로필렌과 amorphous 폴리프로필렌 조건 모두에서 농도가 10mg/ml에서 40mg/ml로 증가할수록 정적접촉각이 향상되는 경향을 보였는데, 이는 용매가 휘발되면서 섬유 표면에 더 많은 거칠기가 형성되었기 때문으로 사료된다[20,27].

그러나 isotactic 폴리프로필렌은 건조온도  $70^{\circ}\text{C}$  조건에서 농도가 30mg/ml에서 40mg/ml로 증가할 때 접촉각이  $151.89^{\circ}$ 에서  $151.28^{\circ}$ 로 소폭 하락하였는데, 이는 농도 30mg/ml 조건부터 시료 표면에 코팅되지 않은 부분(crack)이 관찰되어 측정값에 편차가 커졌기 때문이다. 이 부분을 제외하고는 건조온도에 따른 시료의 젖음성에 큰 차이가 없었다.

이는 앞 장에서 건조온도에 따라 시료 표면에 형성된 폴리프로필렌 결정의 크기 및 분포가 달라진 것과 모순되는 결과로, 다수의 선행연구[20,21,26,27]에서는 고분자 용액의 건조온도가 결정의 크기 및 분포에 차이를 주고, 이에 따라 젖음성이 달라진다고 설명하였다.

구체적으로 Erbil 등[20]의 연구는 isotactic 폴리프로필렌 농도 20mg/ml 조건에서  $30^{\circ}\text{C}$  건조시  $155^{\circ}$ 의 정적접촉각을,  $70^{\circ}\text{C}$  건조시  $138^{\circ}$ 의 정적접촉각을 얻어, 건조온도에 따라 약  $17^{\circ}$ 의 젖음성 차이를 보였다. 박재남 등[27]의 연구도 isotactic 폴리프로필렌 농도 30mg/ml 조건에서  $30^{\circ}\text{C}$  건조시  $154^{\circ}$ 의 정적접촉각을,  $70^{\circ}\text{C}$  건조시  $128^{\circ}$ 의 정적접촉각을 얻어, 건조온도에 따라 약  $26^{\circ}$ 의 젖음성 차이를 보였다. 두 연구는 공통적

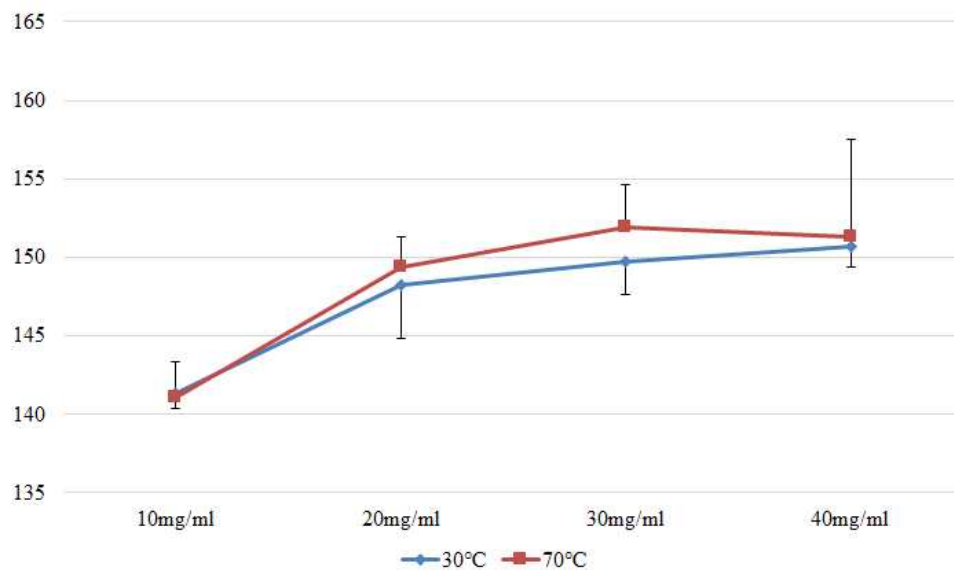
으로 기질이 슬라이드 글라스였고, 용매는 p-xylene을 사용하였다.

그러나 본 연구에서는 건조온도에 따라 젖음성에 큰 차이가 없었는데, 이는 직물 고유의 마이크로 사이즈 거칠기가 폴리프로필렌 코팅에 의한 거칠기의 영향을 감소시켰거나 폴리프로필렌이 직물에 부분적으로 흡수되었기 때문으로 사료된다.

반면 amorphous 폴리프로필렌은 건조 온도에 따라 약 5°의 차이를 보였다. 하지만 amorphous 폴리프로필렌은 결정성을 가지지 않는 고분자이므로 선행 연구[20,21,27]처럼 결정화도의 영향이라고 보기는 어렵다. 다만, 표면구조에서 관찰되었듯이 건조온도 70℃는 amorphous 폴리프로필렌 용액에 다소 흐름성(fluidity)을 부여하였고, 이에 따라 건조온도 30℃에 비해 표면 거칠기가 상쇄된 것으로 사료된다.

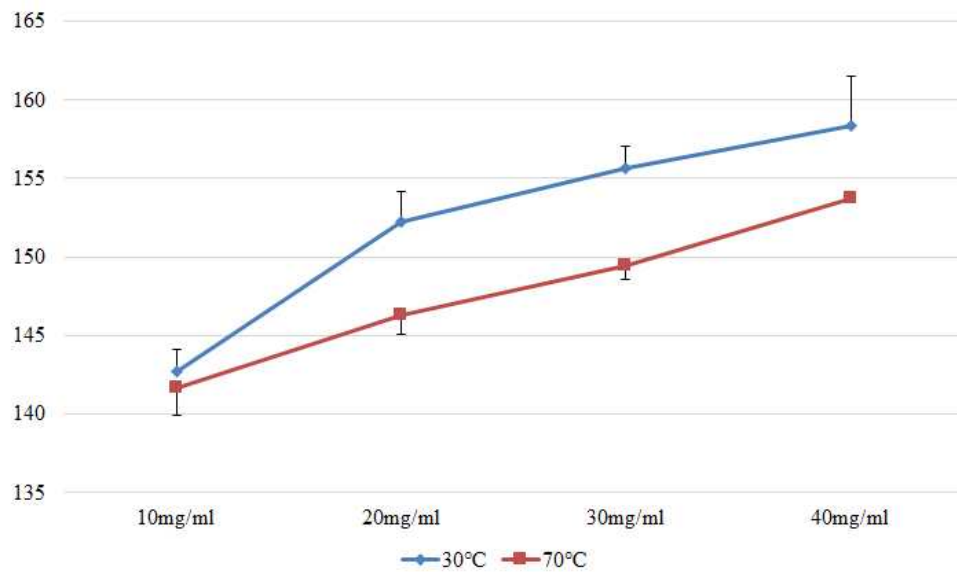
다음으로 코팅 처리한 시료의 shedding angle을 측정해 보았다. Isotactic 폴리프로필렌은 용매 단독 처리시 모든 조건에서 10° 이상의 shedding angle 값을 보였고, amorphous 폴리프로필렌은 건조온도 30℃, 농도 30mg/ml, 40mg/ml 조건에서 10°를 약간 웃도는 경향을 보였는데, 이는 표면에 나노 거칠기가 형성되었기 때문으로 사료된다[1,13].

본 연구의 1단계에서는 용매 단독 처리시, 표면구조 및 표면 젖음성을 동시에 고려하여 폴리프로필렌 별로 최적조건을 2개씩 선정하였다. 먼저, isotactic 폴리프로필렌은 농도 30mg/ml 이후부터 시료 표면에 코팅되지 않은 부분(crack)이 관찰되므로 농도 20mg/ml와 30mg/ml를 선정하였고, 추후 2단계에서 용매/비용매 혼합시 비용매의 빠른 휘발을 돕기 위해 건조온도 70℃를 선택했다. 다음으로, amorphous 폴리프로필렌은 젖음성이 우수한 농도 30mg/ml와 40mg/ml를 선정하였고, 건조온도는 용액의 흐름성(fluidity)이 미미하여 표면구조 측면에서 유리한 30℃를 선택했다.



WCA(°)	UT	10mg/ml	20mg/ml	30mg/ml	40mg/ml
30℃	97.09 (±0.65)	141.36 (±1.02)	148.25 (±3.42)	149.75 (±2.09)	150.69 (±1.27)
70℃		141.11 (±2.21)	149.35 (±1.98)	151.89 (±2.76)	151.28 (±6.21)

Figure 20. Static contact angle of isotactic polypropylene treated fabrics under different concentration and drying temperature.



WCA(°)	UT	10mg/ml	20mg/ml	30mg/ml	40mg/ml
30℃	97.09 (±0.65)	142.71 (±1.41)	152.27 (±1.90)	155.69 (±1.38)	158.37 (±3.17)
70℃		141.63 (±1.74)	146.30 (±1.23)	149.41 (±0.82)	153.71 (±0.12)

Figure 21. Static contact angle of amorphous polypropylene treated fabrics under different concentration and drying temperature.

Table 10. Shedding angle of polypropylene treated fabrics under different tacticity, concentration, and drying temperature

Isotactic	30℃	70℃	Amorphous	30℃	70℃
10mg/ml	>10°	>10°	10mg/ml	>10°	>10°
20mg/ml	>10°	>10°	20mg/ml	>10°	>10°
30mg/ml	>10°	>10°	30mg/ml	≈10°	>10°
40mg/ml	>10°	>10°	40mg/ml	≈10°	>10°

## 2. 용매/비용매 혼합비율에 따른 특성 변화

### 2.1. 표면형태

2단계에서는 1단계에서 선정한 최적 조건 하에 용매/비용매 혼합비율을 9:1, 8:2, 7:3, 6:4로 달리해 보았다. Isotactic 폴리프로필렌의 용매(p-xylene), 비용매(methyl ethyl ketone) 혼합 처리시 혼합비율에 따른 시료의 표면구조 변화는 Figure 22와 Figure 23에 나타냈고, amorphous 폴리프로필렌의 용매(cyclohexane), 비용매(acetone) 혼합 처리시 혼합비율에 따른 시료의 표면구조 변화는 Figure 25와 Figure 26에 나타냈다. 또한 용매/비용매 혼합비율에 따른 폴리프로필렌 결정의 크기 변화는 Table 11과 Table 12에 수록했다.

먼저, isotactic 폴리프로필렌은 용매 단독 처리시 건조온도 70℃, 농도 20mg/ml에서 약 3.81 $\mu$ m 크기의 폴리프로필렌 결정을 형성하였다. 여기에 9:1 비율로 비용매를 첨가했더니 결정의 크기가 2.28 $\mu$ m로 작아졌고, 8:2 혼합시 2.03 $\mu$ m로 9:1 조건과 유사하였다. 그러나 코팅이 섬유 표면에 보다 균일하게 도포되었다는 점에서 차이를 보였다. 또한 비용매 혼합비율을 증가시킬수록 결정의 크기가 작아졌고 7:3 혼합에서 712nm, 6:4 혼합에서 483nm로 나노 수준의 거칠기가 형성되었다.

마찬가지로, isotactic 폴리프로필렌은 용매 단독 처리시 건조온도 70℃, 농도 30mg/ml에서 약 4.66 $\mu$ m 크기의 폴리프로필렌 결정을 형성하였다. 이는 20mg/ml에 비해 결정의 크기가 약 1 $\mu$ m 컸으나, 비용매를 첨가했을 때의 표면구조 변화 양상은 유사하였다. 구체적으로 9:1 혼합에서 3.10 $\mu$ m, 8:2 혼합에서 1.48 $\mu$ m로 마이크로 수준의 결정이 형성되었고, 7:3 혼합에서 634nm, 6:4 혼합에서 468nm로 나노 수준 거칠기가 형성되었다.

이를 통해, 30mg/ml 조건에서는 20mg/ml 조건에 비해 소량의 비용매 첨가시에도 결정의 크기가 효과적으로 작아지는 것을 확인할 수 있었다.



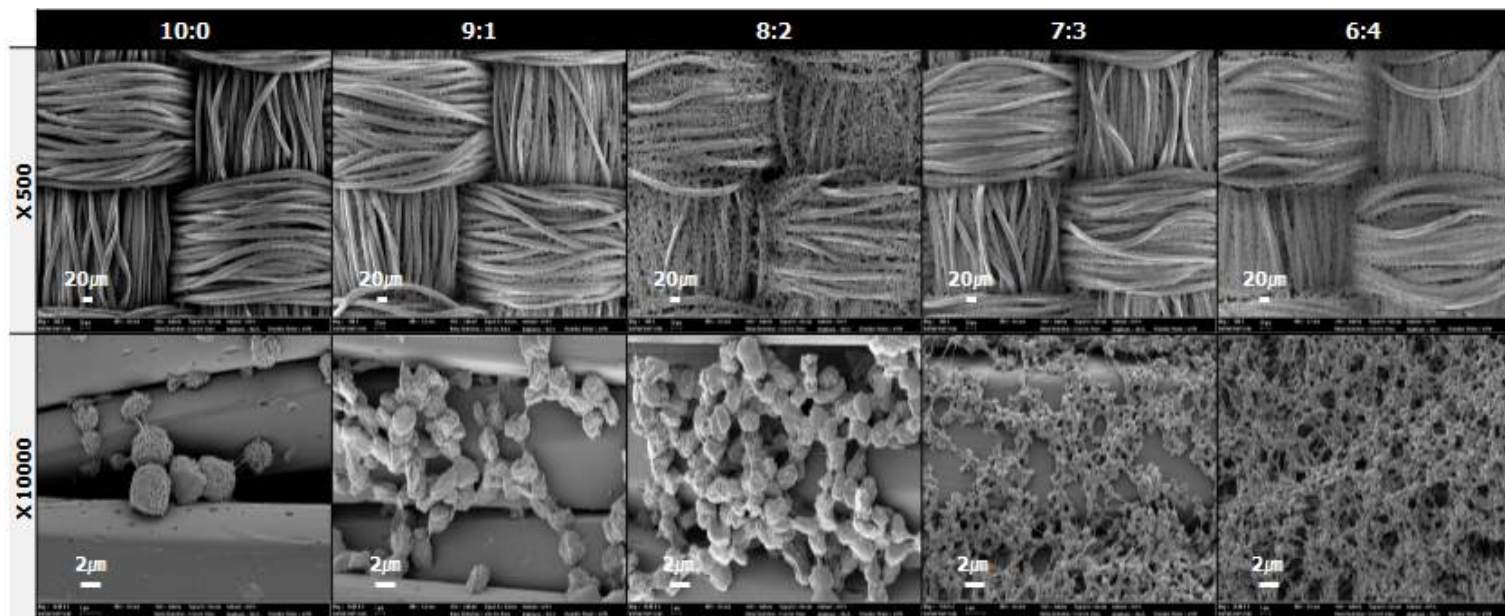


Figure 22. SEM images depicting the change in surface morphology with isotactic polypropylene/solvent/nonsolvent treated fabrics under different volume ratio (concentration of 20mg/ml).

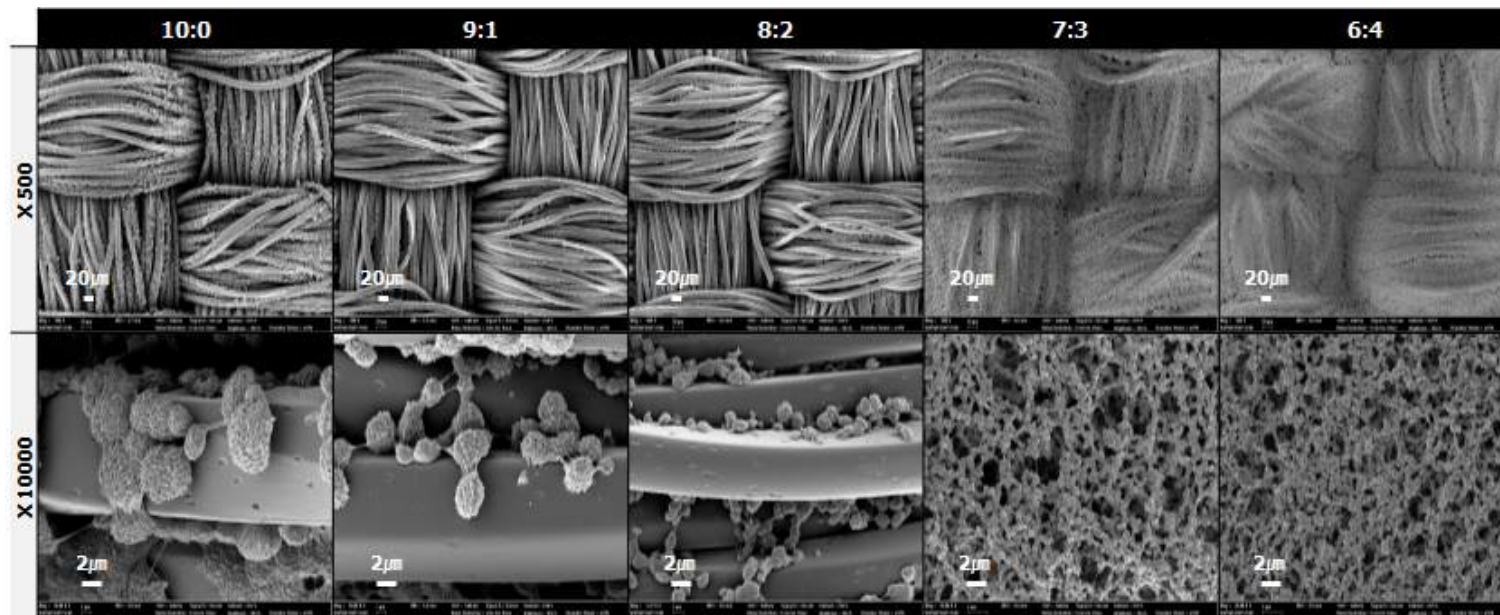


Figure 23. SEM images depicting the change in surface morphology with isotactic polypropylene/solvent/nonsolvent treated fabrics under different volume ratio (concentration of 30mg/ml).

Table 11. Size of polypropylene crystallines  
on isotactic polypropylene/solvent/nonsolvent treated fabrics  
(drying temperature: 70°C)

concentration volume ratio	20mg/ml	30mg/ml
10:0	3.81( $\pm 0.28$ ) $\mu\text{m}$	4.66( $\pm 0.40$ ) $\mu\text{m}$
9:1	2.28( $\pm 0.33$ ) $\mu\text{m}$	3.10( $\pm 0.56$ ) $\mu\text{m}$
8:2	2.03( $\pm 0.09$ ) $\mu\text{m}$	1.48( $\pm 0.10$ ) $\mu\text{m}$
7:3	712.90( $\pm 80.66$ )nm	634.77( $\pm 47.10$ )nm
6:4	483.43( $\pm 25.35$ )nm	468.73( $\pm 52.79$ )nm

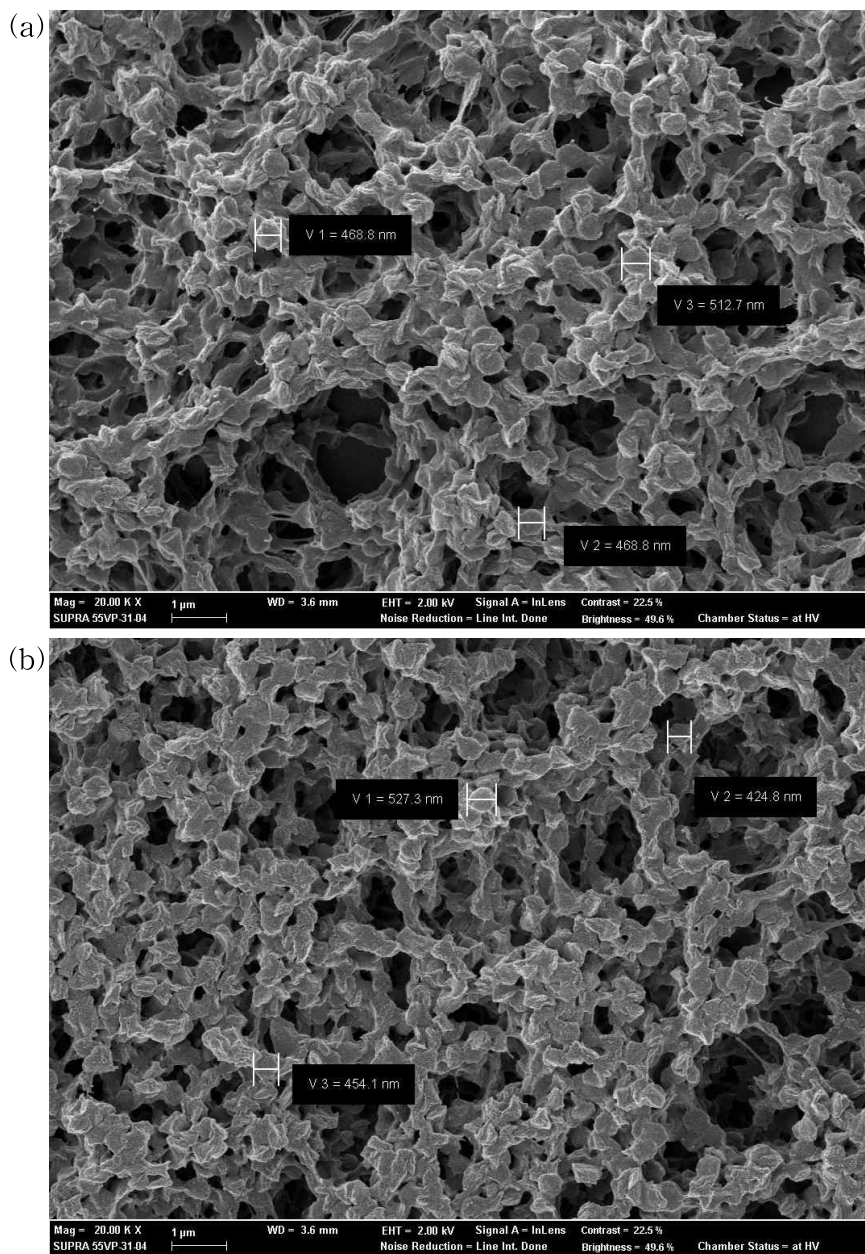


Figure 24. Measurement of the nano-sized isotactic polypropylene crystallines at solvent/nonsolvent volume ratio of 6:4  
(a) 20mg/ml (b) 30mg/ml.

Amorphous 폴리프로필렌은 용매 단독 처리시 건조온도 30℃, 농도 30mg/ml에서 용매의 휘발에 의해 약 720nm 크기의 폴리프로필렌 응집을 형성하였다. 여기에 9:1 비율로 비용매를 혼합했더니 응집이 461nm 크기로 소폭 감소했다가, 8:2 혼합에서 778nm, 7:3 혼합에서 1.32 $\mu$ m로 다시 응집이 진행되면서 섬유 표면에 미세한 거칠기를 형성하였다.

또한 용매 단독 처리시 섬유 표면에 코팅이 다소 엉겨붙는 형상이 관찰된 것과 달리 용매/비용매 혼합 처리시에는 정교하고 매끈한 거칠기가 형성되었다. 이는 비용매로 사용한 acetone이 휘발성 용매이기 때문인 것으로 사료된다[38,50]. 그러나 6:4 혼합에서는 폴리프로필렌의 과잉 응집이 발생하여 약 47.29 $\mu$ m 크기의 폴리프로필렌 덩어리가 관찰되었다.

마찬가지로 amorphous 폴리프로필렌은 용매 단독 처리시 건조온도 30℃, 농도 40mg/ml에서 약 940nm 크기의 폴리프로필렌 응집을 형성하였는데, 이는 농도 30mg/ml에서 형성된 응집과 크게 다르지 않았다. 다만 비용매를 첨가했을 때 혼합 비율에 따른 표면구조의 변화 양상은 차이를 보였는데, 농도 40mg/ml는 7:3 혼합에서 90.07 $\mu$ m, 6:4 혼합에서 170.10 $\mu$ m로 약 100 $\mu$ m 크기의 과잉 응집이 발생하였고, 이는 농도 30mg/ml에서 형성된 응집에 비해 크기가 크고 더욱 불규칙하였다.

이를 통해, 40mg/ml 조건에서는 30mg/ml 조건에 비해 소량의 비용매 첨가시에도 폴리프로필렌 응집이 빠르게 일어나는 것을 알 수 있었고, 30mg/ml에서는 혼합비율 7:3, 40mg/ml에서는 혼합비율 8:2가 섬유 표면에 정교한 거칠기를 형성하는데 있어 최적조건임을 확인하였다.

본 연구에서는 입체규칙성이 다른 두 종류의 폴리프로필렌 수지를 이용하여 용액을 만들고 이 때 용매/비용매 혼합비율을 달리해 보았는데, 흥미롭게도 입체규칙성에 따라 비용매의 역할이 다르게 나타났다. 구체적으로 isotactic 폴리프로필렌 용액은 비용매가 첨가될수록 마이크로 사이즈의 결정이 나노 사이즈로 작아지는 반면, amorphous 폴리프로필렌 용액은 소량의 비용매 첨가시 마이크로 사이즈 결정이 나노 사이즈로 작아졌다가, 일정 양 이상의 비용매 첨가시 오히려 응집이 커지면서 마이

크로 수준에 이르는 경향을 보였다.

폴리프로필렌 용액의 상분리로 초소수성을 구현한 선행연구[20,22-29]들은 대부분 isotactic 폴리프로필렌 수지를 사용하였는데, 이는 결정성을 가지는 고분자이므로 비용매 첨가시 다수의 작은 구결정(spherulites)을 형성할 수 있었다. 반면 본 연구에서는 낮은 독성의 처리조건을 구현하고자 amorphous 폴리프로필렌 수지를 사용하였는데, 이는 무정형 고분자이므로 비용매 첨가시 구결정(spherulites) 대신 응집이 나타났다.

Ji 등[26]은 isotactic 폴리프로필렌의 비용매로 acetone을 사용하여 초소수성 표면을 구현한 바 있는데, 이 때 acetone이 MEK에 비해 용매의 증발 속도를 증가시켜 결정이 보다 빠르게 형성된다고 설명하였다. 또한 Zhou 등[50]은 PVDF-HFP 수지의 용매로 DMF, Acetone, DMF/Acetone 혼합액 3종류를 사용하여 직물에 코팅하였는데, 이 때 휘발속도가 빠른 acetone에서 가장 정교한 표면 거칠기를 구현한 바 있다.

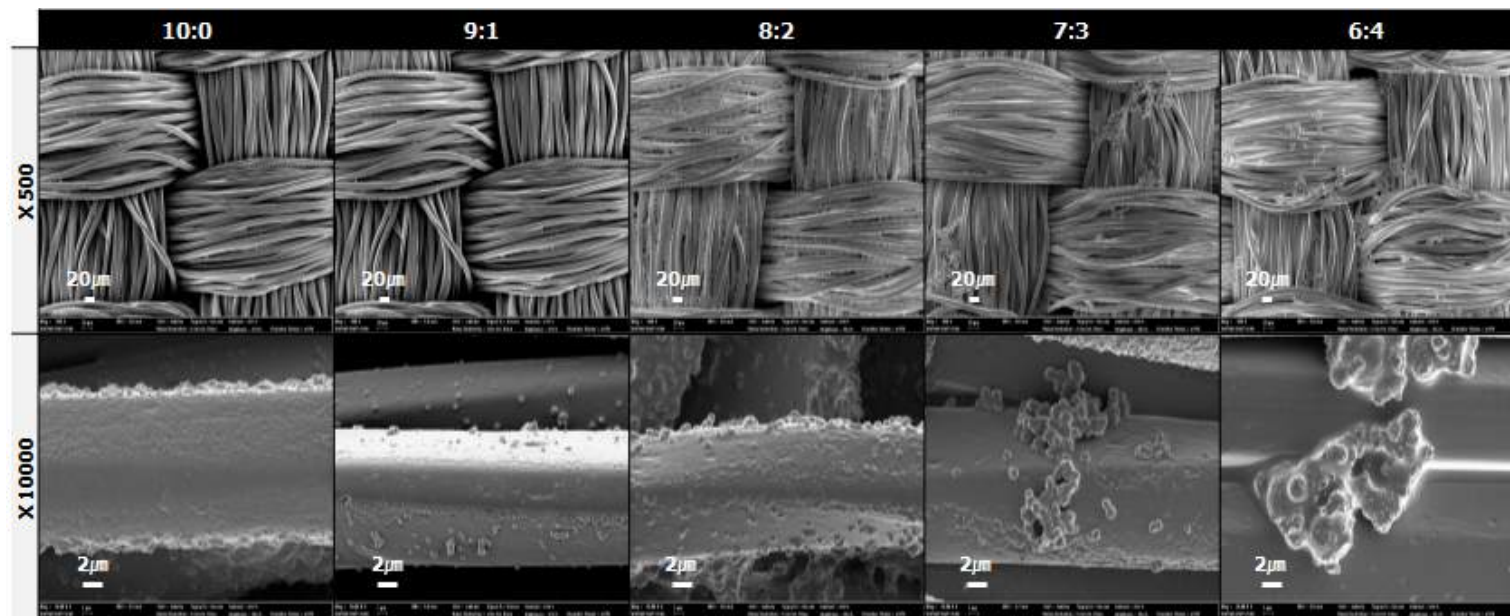


Figure 25. SEM images depicting the change in surface morphology with amorphous polypropylene/solvent/nonsolvent treated fabrics under different volume ratio (concentration of 30mg/ml).



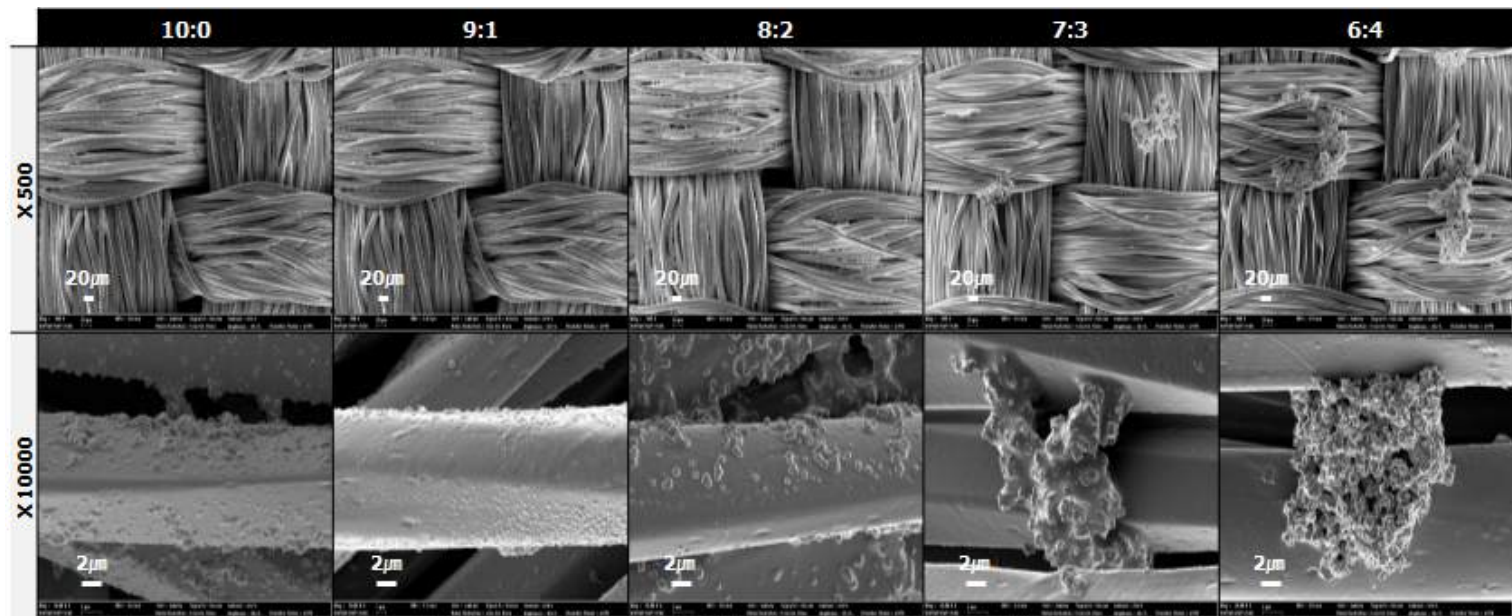


Figure 26. SEM images depicting the change in surface morphology with amorphous polypropylene/solvent/nonsolvent treated fabrics under different volume ratio (concentration of 40mg/ml).



Table 12. Size of polypropylene lumps  
on amorphous polypropylene/solvent/nonsolvent treated fabrics  
(drying temperature: 30°C)

concentration volume ratio	30mg/ml	40mg/ml
10:0	0.72(±0.07) $\mu\text{m}$	0.94(±0.36) $\mu\text{m}$
9:1	461.43(±96.04)nm	573.73(±8.43)nm
8:2	778.93(±285.79)nm	678.70(±72.25)nm
7:3	1.32(±0.40) $\mu\text{m}$	90.07(±19.08) $\mu\text{m}$
6:4	47.29(±6.83) $\mu\text{m}$	170.10(±19.84) $\mu\text{m}$

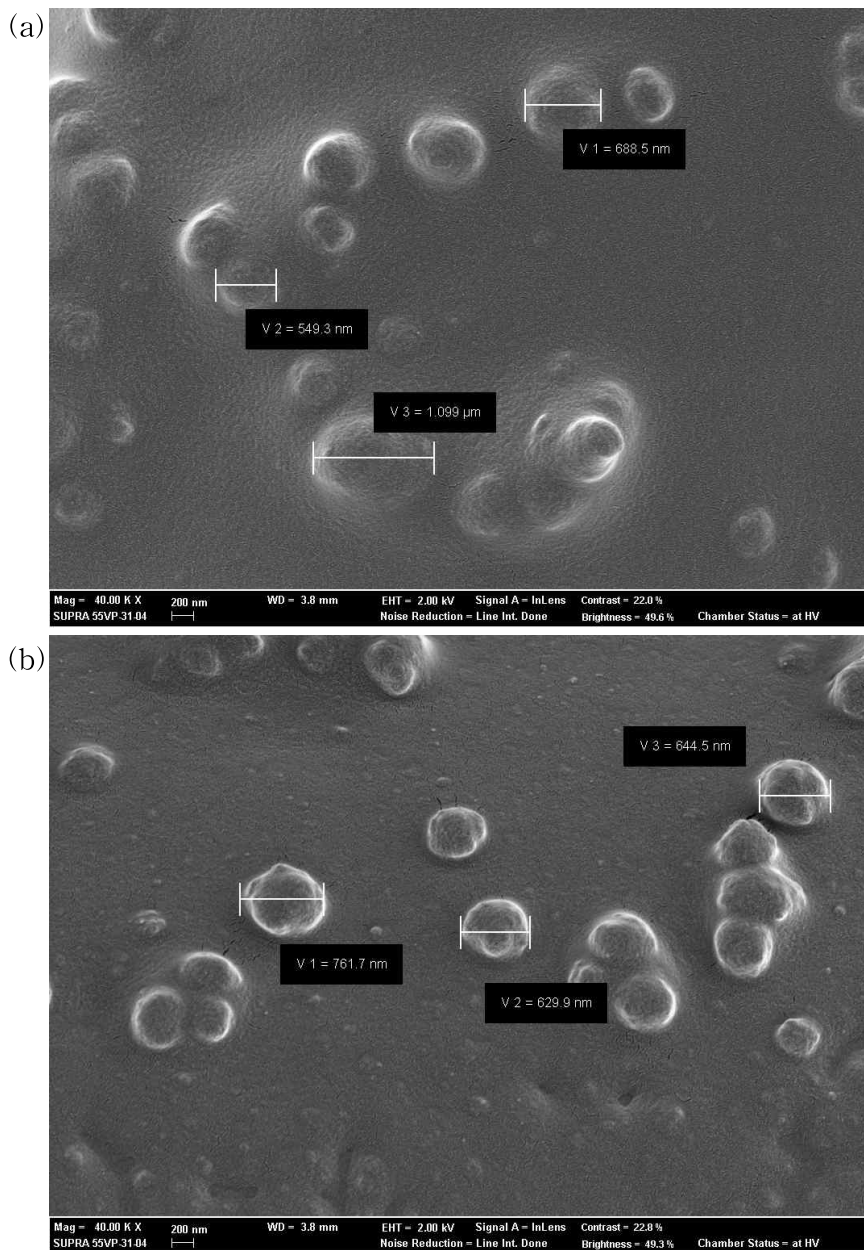


Figure 27. Measurement of the nano-sized amorphous polypropylene lumps at solvent/nonsolvent volume ratio of 8:2  
(a) 30mg/ml (b) 40mg/ml.

## 2.2. 표면 젖음성

용매/비용매 혼합 처리시, 용매/비용매 혼합 비율에 따른 표면 젖음성은 정적접촉각과 shedding angle로 측정하였다. Isotactic 폴리프로필렌의 정적접촉각은 Figure 28에, amorphous 폴리프로필렌의 정적접촉각은 Figure 29에 나타냈고, shedding angle 값은 Table 13에 수록했다.

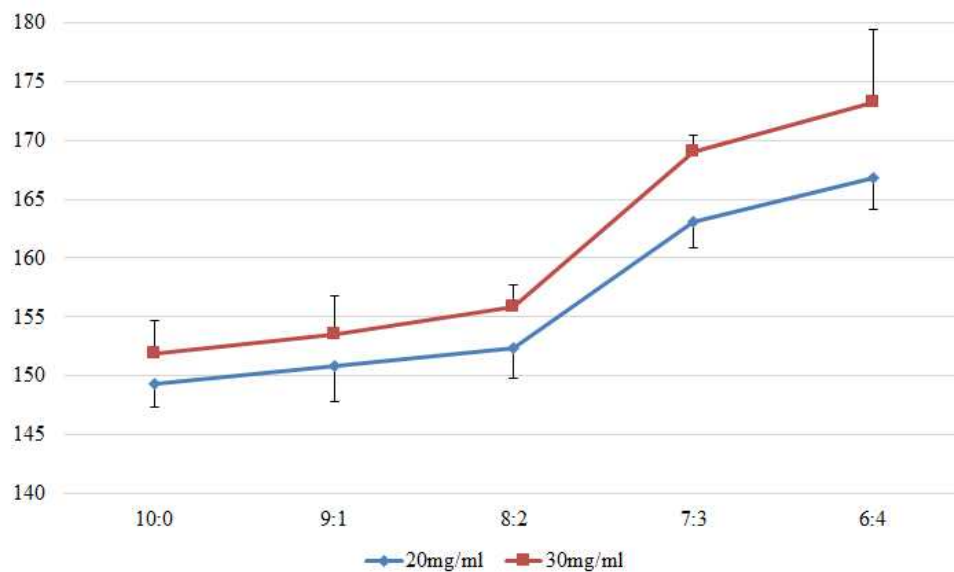
먼저, isotactic 폴리프로필렌은 용매 단독 처리시 농도 20mg/ml에서 149.35°, 농도 30mg/ml에서 151.89°의 정적접촉각을 보였다. 이 때 비용매 혼합비율을 늘릴수록 두 조건 모두에서 접촉각이 증가하였는데, 특히 혼합비율이 8:2에서 7:3으로 변하면서 접촉각이 급격히 상승하였다. 이는 농도 20mg/ml에서 결정의 크기가 2.03 $\mu$ m에서 712nm로 바뀌는 지점이며, 농도 30mg/ml에서 결정의 크기가 1.48 $\mu$ m에서 634nm로 바뀌는 지점과 일치한다. 이에 따라, 마이크로 수준 거칠기가 나노 수준 거칠기로 변화하면서 접촉각이 급격히 향상된 것으로 사료된다.

Amorphous 폴리프로필렌은 용매 단독 처리시 농도 30mg/ml에서 155.69°, 농도 40mg/ml에서 158.37°의 정적접촉각을 보였다. 이 때 비용매 혼합비율을 늘릴수록 두 조건 모두에서 접촉각이 증가하다가 농도 30mg/ml은 혼합비율 6:4에서, 농도 40mg/ml은 혼합비율 7:3에서 급격히 감소하였다. 이는 농도 30mg/ml에서 폴리프로필렌 응집의 크기가 1.32 $\mu$ m에서 47.29 $\mu$ m로 바뀌는 지점이며, 농도 40mg/ml에서 678nm에서 90.07 $\mu$ m로 과잉 응집이 일어나는 지점이다. 이에 따라, 수십  $\mu$ m 크기의 폴리프로필렌 과잉 응집으로 인해 접촉각이 급격히 감소된 것으로 사료된다.

다음으로 비용매 처리한 시료의 shedding angle을 측정해 보았다. Isotactic 폴리프로필렌은 용매 단독 처리시 모든 조건에서 10° 이상을 보인 반면, 용매/비용매 혼합 처리시에는 7:3 조건에서부터 10° 미만의 값을 가졌다. 또한 Amorphous 폴리프로필렌은 용매 단독 처리시에도 shedding angle이 10°에 근접했는데, 용매/비용매 혼합 처리시에는 9:1과 8:2 조건에서 조금 향상된 9°의 shedding angle 값을 얻을 수 있었다.

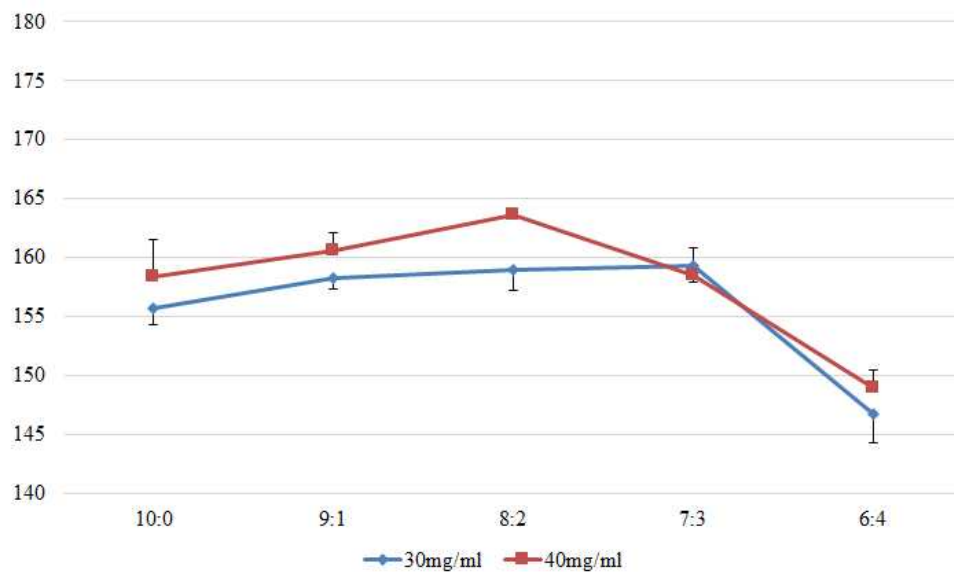
일반적으로 초소수성 표면은  $150^{\circ}$  이상의 정적접촉각과  $10^{\circ}$  미만의 shedding angle을 보이는 표면으로 정의된다[1]. Park 등[13]은 shedding angle이  $10^{\circ}$  미만이라면 나노 수준의 거칠기 형성이 필수적이며, 직물의 경우 이중거칠기로 인해 자가세정(self-cleaning)이 효과적이라고 설명한 바 있다. 본 연구에서도 shedding angle이  $10^{\circ}$  미만인 조건은 나노 거칠기가 형성된 지점과 일치하여 선행연구의 결과를 뒷받침할 수 있었다.

본 연구의 2단계에서는 용매/비용매 혼합 처리시, 표면구조 및 표면 젖음성을 동시에 고려하여 폴리프로필렌 별로 최적조건을 선정하였다. 먼저, isotactic 폴리프로필렌은 건조온도  $70^{\circ}\text{C}$ , 농도  $30\text{mg/ml}$ , 용매/비용매 혼합비율 6:4일 때  $173^{\circ}$ 의 접촉각과  $4^{\circ}$ 의 shedding angle로 최적조건이 형성되었다. 또한, amorphous 폴리프로필렌은 건조온도  $30^{\circ}\text{C}$ , 농도  $40\text{mg/ml}$ , 용매/비용매 혼합비율 8:2일 때  $163^{\circ}$ 의 접촉각과  $9^{\circ}$ 의 shedding angle을 가지는 최적조건이 형성되어 초소수성을 구현하였다.



WCA(°)	10:0	9:1	8:2	7:3	6:4
20mg/ml	149.35 (±1.98)	150.87 (±3.11)	152.32 (±2.58)	163.06 (±2.22)	166.81 (±2.67)
30mg/ml	151.89 (±2.76)	153.48 (±3.32)	155.9 (±1.81)	168.99 (±1.46)	173.22 (±6.21)

Figure 28. Static contact angle of isotactic polypropylene treated fabrics under different volume ratio of solvent and nonsolvent.



WCA(°)	10:0	9:1	8:2	7:3	6:4
30mg/ml	155.69 (±1.38)	158.29 (±1.00)	158.91 (±1.69)	159.26 (±1.33)	146.74 (±2.44)
40mg/ml	158.37 (±3.17)	160.58 (±1.58)	163.63 (±0.46)	158.53 (±2.24)	148.94 (±1.47)

Figure 29. Static contact angle of amorphous polypropylene treated fabrics under different volume ratio of solvent and nonsolvent.

Table 13. Shedding angle of polypropylene treated fabrics  
under different volume ratio of solvent and nonsolvent

Isotactic	20mg/ml	30mg/ml	Amorphous	30mg/ml	40mg/ml
10:0	>10°	>10°	10:0	≒10°	≒10°
9:1	>10°	>10°	9:1	9°	9°
8:2	>10°	≒10°	8:2	9°	8°
7:3	8°	6°	7:3	9°	>10°
6:4	6°	4°	6:4	>10°	>10°

### 3. 투과성능

의류소재의 투습성은 직물을 통해 수증기가 이동하는 성질을 말한다. 의복 착용시에는 인체로부터 발산되는 수증기를 통과시키는 성능으로, 투습성이 좋으면 땀이 났을 때 의복 내 습도가 올라가는 것이 방지되고 외부 온도가 낮은 경우에는 의복 내에서 일어나는 결로 현상을 최소화할 수 있다[52]. 따라서 투습도는 착용자의 쾌적성에 중요한 인자이다.

본 연구에서는 KS K 0594:2015 염화칼슘법[51]을 이용하여 염화칼슘이 시료를 통해 흡수한 수분의 양을 24시간 동안의 단위 면적당 투습량( $\text{g/m}^2 \cdot 24\text{h}$ )으로 환산하여 투습도를 구하였다. 시료는 미처리 시료, 용매 단독 처리 시료 2종, 용매/비용매 혼합처리 시료 2종으로, 폴리프로필렌의 입체규칙성에 따른 차이와 비용매 혼합 처리에 따른 차이를 보고자 했다. 각 시료의 처리 조건에 따른 샘플 코드는 Table 14에 나타냈다.

Table 14. Specimen code and description of the coating solution

Code	Description
UT	Untreated
I3	Isotactic polypropylene under concentration of 30mg/ml
I3-6	Isotactic polypropylene under concentration of 30mg/ml with 6:4 solvent/nonsolvent volume ratio
A4	Amorphous polypropylene under concentration of 40mg/ml
A4-8	Amorphous polypropylene under concentration of 40mg/ml with 8:2 solvent/nonsolvent volume ratio

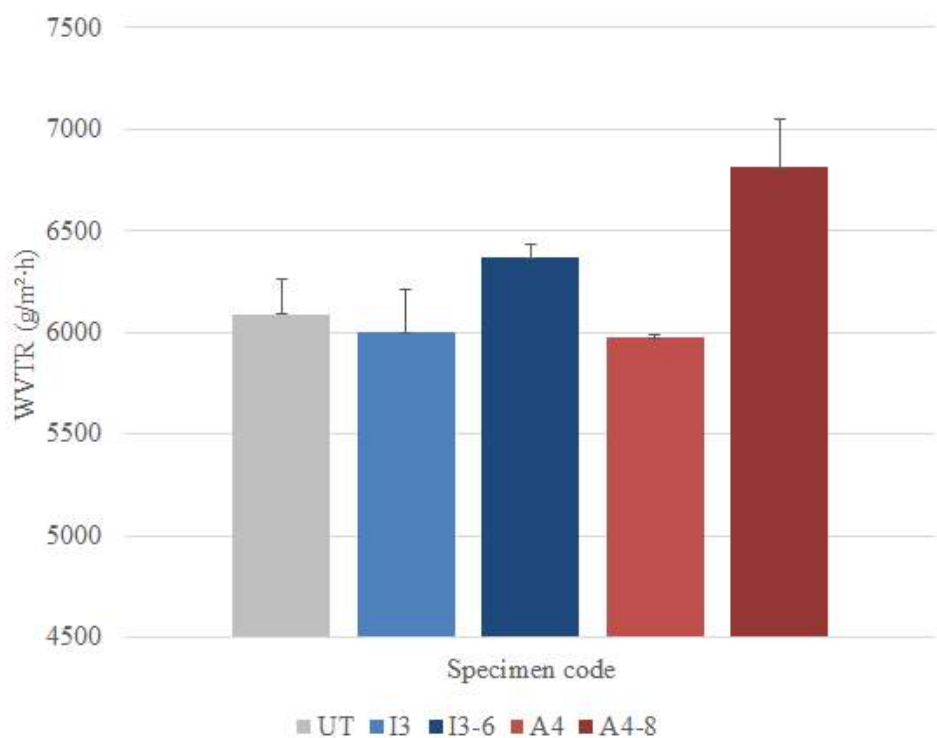


김 & 유[52]는 일반적으로 극한 운동시 성인의 발한량이 20℃에서 평균  $2,880\text{g/m}^2 \cdot 24\text{h}$  정도로 과거에는 투습도  $5,000\text{g/m}^2 \cdot 24\text{h}$  정도면 의류소재로서 최소한의 투습성이 인정된다고 하였으나, 최근에는 그 기준이 높아져  $8,000 \sim 10,000\text{g/m}^2 \cdot 24\text{h}$  정도의 투습성이 요구된다고 설명하였다.

본 연구에서 측정한 시료 5종의 투습도는 Figure 30에 나타냈고, 의류소재의 투습도가 어느 정도의 값을 가질 때 쾌적한지의 여부는 김 & 유[52]의 기준을 참조하면 되겠다. 예를 들어 Figure 30에서 미처리 시료의 투습도는  $6089.1\text{g/m}^2 \cdot 24\text{h}$ 인데, 이는  $5,000\text{g/m}^2 \cdot 24\text{h}$  이상이므로 의류소재로서 최소한의 투습성이 인정되는 수준이라고 이해하면 되겠다.

본 연구에서는 먼저 폴리프로필렌의 입체규칙성에 따른 차이를 비교하고자 용매 단독 처리 시료인 I3과 A4의 투습도를 살펴보았다. 이 때 미처리 시료의 투습도가  $6089.1\text{g/m}^2 \cdot 24\text{h}$ 인데 반해, I3의 투습도가  $5999.3\text{g/m}^2 \cdot 24\text{h}$ , A4의 투습도가  $5974.14\text{g/m}^2 \cdot 24\text{h}$ 로 코팅 처리한 시료와 미처리 시료는 투습도에 있어 큰 차이가 없음을 확인할 수 있었다.

다음으로 용매/비용매 혼합 처리에 따른 차이를 비교하고자 I3과 I3-6, 그리고 A4와 A4-8의 투습도를 살펴보았다. I3의 경우 용매 단독 처리시  $5999.3\text{g/m}^2 \cdot 24\text{h}$ 에서 용매/비용매 혼합 처리시  $6370.36\text{g/m}^2 \cdot 24\text{h}$ 으로 투습도가 향상되었는데, 이는 I3에서 섬유 표면에 약  $4.66\mu\text{m}$  크기의 결정이 형성되어 공극을 막았으나 비용매 첨가시 약  $468\text{nm}$  크기로 결정이 작아지면서 다시 공극이 넓어져 투습도가 향상된 것으로 사료된다. 또한 A4의 경우에도 용매 단독 처리시  $5974.14\text{g/m}^2 \cdot 24\text{h}$ 에서 용매/비용매 혼합 처리시  $6810.64\text{g/m}^2 \cdot 24\text{h}$ 로 투습도가 향상되었는데, 이는 비용매인 acetone의 휘발성으로 인해 투습도가 향상된 것으로 사료되었다.



Code	UT	I3	I3-6	A4	A4-8
$\text{g/m}^2 \cdot 24\text{h}$	6089.1 ( $\pm 177.75$ )	5999.3 ( $\pm 212.80$ )	6370.36 ( $\pm 65.21$ )	5974.14 ( $\pm 18.21$ )	6810.64 ( $\pm 240.94$ )

Figure 30. Water vapor transmission rate of different specimens.

## IV. 결 론

본 연구는 본질적으로 낮은 표면에너지를 가지는 폴리프로필렌 수지를 이용하여 별도의 불소계 화합물 처리과정 없이 기존방법 대비 인체친화성이 향상된 초소수성 직물을 개발하고자 하였다. 이에 폴리프로필렌의 입체규칙성, 용액의 농도, 건조온도를 달리한 시료의 표면구조, 표면젖음성, 그리고 수분 투과성능을 살펴본 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. Isotactic 폴리프로필렌은 코팅 용액의 농도가 증가할수록 구형의 폴리프로필렌 결정이 섬유 표면에 더 많이 부착되었다. 또한 건조온도에 따라 섬유에 부착된 폴리프로필렌 결정의 크기가 달라졌는데, 30℃에서는 1~4 $\mu$ m 크기의 결정이, 70℃에서는 3~6 $\mu$ m 크기의 결정이 형성되었다.

2. Amorphous 폴리프로필렌은 코팅 용액의 농도가 증가할수록 코팅 용액이 섬유 표면에 고르게 도포되었다. 이는 amorphous 폴리프로필렌이 결정성을 가지지 않기 때문에, 섬유 표면에 구형의 폴리프로필렌 결정이 형성되는 대신 고무와 같은 물성을 띠는 용액이 고르게 도포된 것이다.

3. Isotactic 폴리프로필렌은 건조온도에 따라 젖음성에 차이가 없었다. 이는 표면구조에서 폴리프로필렌 결정의 미세한 거칠기 차이가 직물 고유의 마이크로 사이즈 거칠기 때문에 접촉각에 영향을 주지 않았거나 폴리프로필렌 용액이 직물에 부분적으로 흡수되었기 때문으로 사료된다.

4. Amorphous 폴리프로필렌은 건조온도에 따라 젖음성에 있어 약 5°의 정적접촉각 차이를 보였다. 이는 건조온도 70℃가 amorphous 폴리프로필렌 용액에 다소 높은 온도라 굳지 못하고 여전히 흐름성(fluidity)을 가져 건조온도 30℃에 비해 표면 거칠기가 상쇄된 것으로 사료된다.

5. 입체규칙성이 다른 두 종류의 폴리프로필렌 수지를 이용하여 용매와 비용매의 혼합비율을 달리해 보았다. 이 때 isotactic 폴리프로필렌은 비용매가 첨가될수록  $\mu\text{m}$  크기의 폴리프로필렌 결정이 nm 크기로 작아지는 반면, amorphous 폴리프로필렌은 비용매가 첨가될수록 nm 크기의 폴리프로필렌 응집이  $\mu\text{m}$  크기로 과잉 응집되는 경향을 보였다.

6. 구체적으로 isotactic 폴리프로필렌은 건조온도  $70^{\circ}\text{C}$ , 농도  $30\text{mg/ml}$ , 용매/비용매 혼합비율 6:4일 때  $173^{\circ}$ 의 접촉각과  $4^{\circ}$ 의 기울기각을, amorphous 폴리프로필렌은 건조온도  $30^{\circ}\text{C}$ , 용매/비용매 혼합비율 8:2일 때  $163^{\circ}$ 의 접촉각과  $9^{\circ}$ 의 기울기각을 가지는 최적조건을 형성하여 두 종류의 폴리프로필렌 모두에서 초소수성 직물이 구현되었음을 확인하였다.

7. 투습도는 용매단독 처리 시료에 비해 용매/비용매 혼합 처리 시료의 수분 투과성능이 높았고, 이는 미처리 시료보다도 더 높은 값을 보였다. 이를 통해 용매/비용매 혼합 처리 시료의 의복 쾌적성이 향상될 것으로 사료되었으나, 추후에 공기투과도 측정을 통해 용매/비용매 혼합 처리시 섬유 수축 및 강도저하가 일어난 것은 아닌지 확인해볼 필요가 있다.

본 연구에서는 범용적으로 사용되는 폴리프로필렌 수지를 이용하여 불소계 화합물 처리과정 없이 초소수성 직물을 구현하였다. Isotactic 폴리프로필렌은 결정화도가 높아 독성이 큰 용매 사용이 불가피하였기에 결정화도가 낮은 amorphous 폴리프로필렌을 이용하였고, 이를 통해 상대적으로 낮은 독성을 띠는 용매와 비용매의 조합을 찾을 수 있었다.

또한 본 연구는 수처리 분리막을 개발하는데 주로 이용되는 비용매 유도 상분리법을 의류소재 분야에 적용한 최초의 연구라는데 의의가 있으며, 연구 결과를 대면 생산에 적용할 시에는 기존 방법 대비 독성이 낮은 용매/비용매 조합을 고려해 보는 과정이 선행되어야겠다.

## 참 고 문 헌

- [1] Liu, H., Gao, S. W., Cai, J. S., He, C. L., Mao, J. J., Zhu, T. X., ... & Al-Deyab, S. S. (2016). Recent Progress in Fabrication and Applications of Superhydrophobic Coating on Cellulose-Based Substrates. *Materials*, 9(3), 124.
- [2] Lee, H. J., Kim, J., & Park, C. H. (2013). Fabrication of self-cleaning textiles by  $\text{TiO}_2$ -carbon nanotube treatment. *Textile Research Journal*, 0040517513494258.
- [3] Shim, M. H., Kim, J., & Park, C. H. (2014). The effects of surface energy and roughness on the hydrophobicity of woven fabrics. *Textile Research Journal*, 84(12), 1268-1278.
- [4] Oh, J. H., Ko, T. J., Moon, M. W., & Park, C. H. (2014). Nanostructured superhydrophobic silk fabric fabricated using the ion beam method. *RSC Advances*, 4(73), 38966-38973.
- [5] Kwon, S. O., Ko, T. J., Yu, E., Kim, J., Moon, M. W., & Park, C. H. (2014). Nanostructured self-cleaning lyocell fabrics with asymmetric wettability and moisture absorbency (part I). *RSC Advances*, 4(85), 45442-45448.
- [6] Park, Y., Park, C. H., & Kim, J. (2014). A quantitative analysis on the surface roughness and the level of hydrophobicity for superhydrophobic ZnO nanorods grown textiles. *Textile Research Journal*, 84(16), 1776-1788.

- [7] Shim, M. H., Kim, J., & Park, C. H. (2015). Development of superhydrophobic fabrics by surface fluorination and formation of CNT-induced roughness. *Materials Science*, 21(1), 68-73.
- [8] Kwon, S. O., Park, C. H., & Kim, J. (2015). Breathable, Antistatic and Superhydrophobic PET/Lyocell Fabric. *Journal of Engineered Fabrics & Fibers (JEFF)*, 10(3).
- [9] Jin, S., Park, Y., & Park, C. H. (2015). Preparation of breathable and superhydrophobic polyurethane electrospun webs with silica nanoparticles. *Textile Research Journal*, 0040517515617417.
- [10] Park, S., Kim, J., & Park, C. H. (2015). Superhydrophobic Textiles: Review of Theoretical Definitions, Fabrication and Functional Evaluation. *Journal of Engineered Fabrics & Fibers (JEFF)*, 10(4).
- [11] Han, M. S., Park, Y., & Park, C. H. (2016). Development of superhydrophobic polyester fabrics using alkaline hydrolysis and coating with fluorinated polymers. *Fibers and Polymers*, 17(2), 241-247.
- [12] Kim, J., Kim, H. S., & Park, C. H. (2016). Contribution of surface energy and roughness to the wettability of polyamide 6 and polypropylene film in the plasma-induced process. *Textile Research Journal*, 86(5), 461-471.
- [13] Park, S., Kim, J., & Park, C. H. (2016). Influence of micro and nano-scale roughness on hydrophobicity of a plasma-treated woven fabric. *Textile Research Journal*, 0040517515627169.

- [14] Park, S., Kim, J., & Park, C. H. (2016). Analysis of the wetting state of super-repellent fabrics with liquids of varying surface tension. *RSC Advances*, 6(51), 45884–45893.
- [15] Kim, H. S., & Park, C. H. (2016). Effect of biaxial tensile extension on superhydrophobicity of rayon knitted fabrics. *RSC Advances*, 6(53), 48155–48164.
- [16] Nishino, T., Meguro, M., Nakamae, K., Matsushita, M., & Ueda, Y. (1999). The lowest surface free energy based on  $-CF_3$  alignment. *Langmuir*, 15(13), 4321–4323.
- [17] Young, T. (1805). An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95, 65–87.
- [18] Wenzel, R. N. (1936). Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & Engineering Chemistry*, 28(8), 988–994.
- [19] Cassie, A. B. D., & Baxter, S. (1944). Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society*, 40, 546–551.
- [20] Erbil, H. Y., Demirel, A. L., Avci, Y., & Mert, O. (2003). Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface. *Science*, 299(5611), 1377–1380.
- [21] Lu, X., Zhang, C., & Han, Y. (2004). Low density polyethylene superhydrophobic surface by control of its crystallization behavior. *Macromolecular rapid communications*, 25(18), 1606–1610.
- [22] Rioboo, R., Voué, M., Vaillant, A., Seveno, D., Conti, J., Bondar, A. I., ... & De Coninck, J. (2008). Superhydrophobic surfaces from

various polypropylenes. *Langmuir*, 24(17), 9508-9514.

[23] Franco, J. A., Kentish, S. E., Perera, J. M., & Stevens, G. W. (2008). Fabrication of a superhydrophobic polypropylene membrane by deposition of a porous crystalline polypropylene coating. *Journal of Membrane Science*, 318(1), 107-113.

[24] Hou, X., Wang, X., Zhu, Q., Bao, J., Mao, C., Jiang, L., & Shen, J. (2010). Preparation of polypropylene superhydrophobic surface and its blood compatibility. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 80(2), 247-250.

[25] Lv, Y., Yu, X., Jia, J., Tu, S. T., Yan, J., & Dahlquist, E. (2012). Fabrication and characterization of superhydrophobic polypropylene hollow fiber membranes for carbon dioxide absorption. *Applied energy*, 90(1), 167-174.

[26] Ji, H., Chen, G., Hu, J., Yang, X., Min, C., & Zhao, Y. (2013). Fabrication of a stable superhydrophobic polypropylene surface by utilizing acetone as a non-solvent. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 34(1), 134-139.

[27] 박재남, 신영식, & 이원규. (2014). 초소수성 표면특성을 갖는 폴리프로필렌 박막형성. *공업화학*, 25(6), 598-601.

[28] Hejazi, I., Hajalizadeh, B., Seyfi, J., Sadeghi, G. M. M., Jafari, S. H., & Khonakdar, H. A. (2014). Role of nanoparticles in phase separation and final morphology of superhydrophobic polypropylene/zinc oxide nanocomposite surfaces. *Applied surface*



science, 293, 116-123.

[29] Hejazi, I., Seyfi, J., Hejazi, E., Sadeghi, G. M. M., Jafari, S. H., & Khonakdar, H. A. (2015). Investigating the role of surface micro/nano structure in cell adhesion behavior of superhydrophobic polypropylene/nanosilica surfaces. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 127, 233-240.

[30] 정진석, 박광배, & 최호석. (2008). 두 용매에서의 폴리스타이렌의 용해도 차이를 이용한 초소수성 표면 제조. *청정기술*, 14(1), 35-39.

[31] 박재남, 신영식, & 이원규. (2015). 프로판올 첨가에 따른 PVC 용액의 박막 형성과 표면 특성에 미치는 영향. *공업화학*, 26(1), 35-39.

[32] 이세민, & 김성수. (2016). 상분리 조절에 의한 PVDF 막의 구조 변화. *Korean Chem. Eng. Res.(화학공학)*, 54(1), 57-63.

[33] Han, J. T., Kim, J. S., Kim, S. H., Lim, H. S., Jeong, H. J., Jeong, S. Y., & Lee, G. W. (2010). Nanocarbon-induced rapid transformation of polymer surfaces into superhydrophobic surfaces. *ACS applied materials & interfaces*, 2(11), 3378-3383.

[34] Cengiz, U., & Erbil, H. Y. (2014). Superhydrophobic perfluoropolymer surfaces having heterogeneous roughness created by dip-coating from solutions containing a nonsolvent. *Applied Surface Science*, 292, 591-597.

[35] Gengec, N. A., Cengiz, U., & Erbil, H. Y. (2016). Superhydrophobic perfluoropolymer/polystyrene blend films induced by nonsolvent. *Applied Surface Science*, 383, 33-41.

- [36] González, V., Hinojosa, M., Guerrero, C., & Reyes, E. Effect of the crystallization rate in the roughness of polypropylene films. Society of Plastic Engineers. In 58th Annual Technical Conference. Proceedings (Vol. 3, pp. 3594-3595).
- [37] Maier, C., & Calafut, T. (1998). Polypropylene: the definitive user's guide and databook. William Andrew.
- [38] Lee, K. H., Ohsawa, O., Watanabe, K., Kim, I. S., Givens, S. R., Chase, B., & Rabolt, J. F. (2009). Electrospinning of syndiotactic polypropylene from a polymer solution at ambient temperatures. *Macromolecules*, 42(14), 5215-5218.
- [39] Maeda, T., Takaesu, K., & Hotta, A. (2016). Syndiotactic polypropylene nanofibers obtained from solution electrospinning process at ambient temperature. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(13).
- [40] Burke, J. (1984). Solubility parameters: theory and application.
- [41] 이장우. (1988). 고분자-용매의 상호작용에서 용해도 파라미터 개념의 이용. *Polymer (Korea)*, 12(1), 1-9.
- [42] Hansen, C. M. (2007). Hansen solubility parameters: a user's handbook. CRC press.
- [43] 안전보건공단 화학물질정보 (<http://msds.kosha.or.kr/>)
- [44] Zhu, T., Cai, C., Duan, C., Zhai, S., Liang, S., Jin, Y., ... & Xu, J. (2015). Robust polypropylene fabrics super-repelling various liquids: a simple, rapid and scalable fabrication method by solvent swelling.

ACS applied materials & interfaces, 7(25), 13996-14003.

[45] 장원준. (2003). 스피로옥사진으로 처리한 폴리프로필렌 직물의 자외선 차단 성능 (Doctoral dissertation, 서울대학교 대학원).

[46] 유안나, & 염경호. (2015). 비용매 유도 상분리법에 의한 P (AN-co-MA) 비대칭 막의 제조와 특성 평가. 산업과학기술연구 논문집, 29(1), 55-60.

[47] Guillen, G. R., Pan, Y., Li, M., & Hoek, E. M. (2011). Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation: a review. Industrial & Engineering Chemistry Research, 50(7), 3798-3817.

[48] 차봉준, 지성대 (2011). [일반총설] 수처리용 고분자 분리막소재 기술동향, 고분자 과학과 기술 제 22 권 6 호

[49] Strathmann, H., & Kock, K. (1977). The formation mechanism of phase inversion membranes. Desalination, 21(3), 241-255.

[50] Zhou, H., Wang, H., Niu, H., Fang, J., Zhao, Y., & Lin, T. (2015). Superstrong, Chemically Stable, Superamphiphobic Fabrics from Particle Free Polymer Coatings. Advanced Materials Interfaces, 2(6).

[51] Zimmermann, J., Seeger, S., & Reifler, F. A. (2009). Water shedding angle: a new technique to evaluate the water-repellent properties of superhydrophobic surfaces. Textile Research Journal, 79(17), 1565-1570.

[52] KS K 0594:2015, 텍스타일 투습도 시험방법(Test method for water vapour permeability of textiles).

[53] 김은애, & 유신정. (2004). 투습방수 소재 및 평가 기술. Fiber Technology and Industry, 8(3), 271.

## Abstract

# Development of non-fluorine based superhydrophobic textiles using polypropylene resins

Kim, Jung Yoon

Department of Textiles, Merchandising

and Fashion Design

The Graduate School

Seoul National University

In general, superhydrophobic textiles can be produced by both forming micro-/nanostructured surface roughness and lowering the surface energy. Recently, the debate continues over the human and environmental hazards of fluorine compounds which are mainly used to lower the surface energy. Therefore, it is hopefully required to develop non-fluorine based superhydrophobic textiles.

The purpose of this study was to develop superhydrophobic textiles with improved affinity for human body by using an intrinsically hydrophobic materials, polypropylene resins, without an additional treatment process of fluorine compounds. This study also aimed to find the optimal combinations of solvent/nonsolvent solutions

and treatment conditions.

The process for superhydrophobic coating consists of two stages. In the first stage, the optimal condition was selected by varying the polymer tacticity, concentration, and drying temperature during the solvent treatment. In the second stage, volume ratios of solvent and nonsolvent such as 9:1, 8:2, 7:3, and 6:4 were tried.

In conclusion, the optimal conditions of isotactic polypropylene were at drying temperature of 70°C, the concentration of 30mg/ml, and volume ratio of solvent/nonsolvent in 6:4 with the contact angle of 173° and shedding angle of 4°. Also, the optimal conditions of amorphous polypropylene were at drying temperature of 30°C, the concentration of 40mg/ml, and volume ratio of solvent/nonsolvent in 8:2 with the contact angle of 163° and shedding angle of 9°.

In this study, the superhydrophobic textiles were developed without using fluorine compounds, and the combination of solvent and nonsolvent with low toxicity was found at the same time. Thus, the affinity for human body and environment was improved when compared to the existing methods for superhydrophobic textiles.

**keywords : superhydrophobicity, polypropylene, nonsolvent induced phase separation method, tacticity**

***Student Number : 2015-21716***